

N° D'ORDRE :
391

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

ANDRÉ SANCELME

- 1^{re} Thèse.** — RÉDUCTIONS ÉLECTROLYTIQUES EN PHASE AQUEUSE DE
MATIÈRES SOLIDES MINÉRALES INSOLUBLES.
- 2^e Thèse.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 5 décembre 1952 devant la Commission d'examen.

MM. RIBAUD . . . *Président.*
CHAUDRON. } *Examineurs.*
CHAMPETIER }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1953

N° D'ORDRE :
391

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

ANDRÉ SANCELME

- 1^{re} Thèse.** — RÉDUCTIONS ÉLECTROLYTIQUES EN PHASE AQUEUSE DE
MATIÈRES SOLIDES MINÉRALES INSOLUBLES.
- 2^e Thèse.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 5 décembre 1952 devant la Commission d'examen.

MM. RIBAUD . . . *Président.*
CHAUDRON. } *Examineurs.*
CHAMPETIER }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1953

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen.....

M. A. CHATELET.

PROFESSEURS

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	COULOMB	T	Physique du Globe.
A. DENJOY.....	T	Théorie des Fonctions.	M ^{me} COUSIN.....	T	Biologie animale (P.C.B.)
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.	P. DRACH.....	T	Zoologie.
Robert LÉVY.....	T	Physiologie comparée.	KASTLER	T	Physique.
M ^{me} RAMART-LUCAS	T	Chimie organique.	CHATELET.....	T	Arithmétique et théorie des nombres.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	EPHRUSSI	T	Génétique.
PAUTHENIER	T	Électrotechnique générale	WURMSER	T	Biologie physico-chimique
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.	BAUER	T	Chimie-Physique.
JOB	T	Chimie générale.	RIVIÈRE	T	Géologie (P.C.B.).
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.)
COMBES	T	Physiologie végétale.	LUCAS	T	Physique.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	A. THOMAS.....	T	Évolution des êtres organisés.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	ARNULF	T	Optique appliquée.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	MAX MORAND.....	T	Physique.
TOUSSAINT	T	Théories Aéronautique.	SOLEILLET	T	Physique.
M. CURIE.....	T	Physique (P.C.B.).	FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
G. RIBAUD.....	T	Hautes températures.	DANJON	T	Astronomie.
CHAZY	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	FROMAGEOT	T	Chimie biologique.
CROZE	T	Physique théorique et Physique céleste.	LAPORTE	T	Physique générale et Radio-activité.
DUPONT	T	Théories chimiques.	JANET	T	Mathématiques générales.
VALIRON	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	PETIT	T	Biologie maritime.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
VAYON	T	Analyse et mesures chimiques.	GALLIEN	T	Biologie animale (P.C.B.)
G. DARMOIS.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique	EICHHORN	T	Biologie végétale (P.C.B.)
Jacques BOURCART.	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	DE CUGNAC.....	T	Biologie végétale (P.C.B.)
AUBEL	T	Chimie biologique.	M ^{me} CAUCHOIS.....	T	Chimie-Physique.
M ^{me} JOLIOT-CURIE..	T	Physique générale et Radio-activité.	THELLIER	T	Physique du Globe.
PLANTEFOL	T	Botanique.	AUDUBERT	T	Électrochimie.
CABANNES	T	Recherches physiques.	L'HERITIER	T	Génétique.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	GRIVET	T	Radioélectricité.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	PONCIN	T	Mécanique des fluides.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	TEIRY	T	Mécanique appliquée.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	DUBREIL	T	Mathématiques générales.
WYART	T	Minéralogie.	QUELET	T	Chimie (P.C.B.).
TEISSIER	T	Zoologie.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	CHAMPETIER	T	Chimie appliquée.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.	CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
MONNIER	T	Physiologie générale.	JUNG	T	Pétrographie.
PIVETEAU	T	Géologie.	TRILLAT	T	Physique (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique.	WIEMANN	T	Chimie (P.C.B.).
H. CARTAN.....	T	Mathématiques générales	LICHNEROWICZ	T	Mathématiques générales.
SCHAEFFER	T	Physiologie des fonctions.	JACQUINOT	T	Physique (P.C.B.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère
FAVARD	T	Mécanique générale.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
			M. PRUVOST.....	T	Géologie.
			AMIEL	T	Chimie (P.C.B.).
			HOCART	T	Minéralogie.
			MACHEBOEUF	T	Microbiologie.
			J.-P. MATHIEU.....	T	Physique (P.C.B.).
			COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.)
			MAY	T	Biologie animale (P.C.B.)
			CROQUET	T	Calcul différentiel.
			FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.).
			GUINIER	T	Physique (P.C.B.).
			JOST	T	Physique (P.C.B.).

Secrétaire.....

CH. MONIER.

BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A MA MÈRE

A MON PÈRE

A MON MAÎTRE

MONSIEUR PIERRE JOLIBOIS

Membre de l'Institut

Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris

Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire de Chimie de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, sous la direction de M. le Professeur Pierre Jolibois, membre de l'Institut.

Je suis heureux de lui exprimer ma respectueuse gratitude pour les précieux conseils qu'il m'a prodigués au cours de ce travail ainsi que pour la bienveillance avec laquelle il m'a accueilli dès mon arrivée à son laboratoire.

Je prie M. l'Inspecteur Général Friedel, Directeur de l'Ecole des Mines, d'agréer mes remerciements pour l'intérêt qu'il porte aux travaux du Laboratoire.

MM. Albert Nicol et André Boullé, Chefs de travaux à l'Ecole des Mines, se sont à maintes reprises intéressés à mes recherches, je les en remercie très vivement, ainsi d'ailleurs que tous mes camarades qui firent régner une atmosphère de cordiale sympathie dans le laboratoire, et dont l'aide — celle de MM. Charles Chaleroix et René Chazot, en particulier — me fut parfois très précieuse.

Enfin, je remercie la Société l'Air Liquide dont l'aide matérielle me permit de poursuivre ces recherches au cours des deux dernières années.

RÉDUCTIONS ÉLECTROLYTIQUES EN PHASE AQUEUSE DE MATIÈRES SOLIDES MINÉRALES INSOLUBLES

Par ANDRÉ SANCELME

Ingénieur E. N. S. C. P. Lauréat de la Société Chimique de France.

INTRODUCTION

Aperçu historique.

Si les réductions électrolytiques en phase homogène ou hétérogène ont fait l'objet de nombreuses recherches très poussées en chimie organique, peu d'auteurs modernes semblent s'être préoccupés des réductions électrolytiques de matières solides minérales insolubles en phase aqueuse.

De telles réductions ont cependant été signalées depuis fort longtemps puisque, dès 1806, Brugnatelli en cite des exemples (1). Il est d'ailleurs curieux de constater que ce problème attira l'attention des tout premiers électrochimistes (2) (3) (4) (5) (6), mais la plupart d'entre eux se contentèrent de signaler le phénomène. Les réductions étudiées portaient principalement sur des substances naturelles (oxydes, sulfures, silicates...).

Quelques publications isolées sont à signaler au début de ce siècle, mais elles ont une portée restreinte car elles s'attachent à résoudre des problèmes particuliers sans donner d'explication générale du phénomène. Il faut cependant citer quelques applications pratiques telles que la réduction directe de la galène en plomb métallique (7) et l'élimination du soufre des cendres de pyrites par réduction électrolytique (8).

Ce n'est qu'entre 1925 et 1928 que Fischbeck et ses collaborateurs entreprirent des recherches systématiques sur ce sujet (9) (10) (11). Non seulement ils étudièrent la réduction de nombreux corps : oxydes, sulfures et quelques sels, mais ils s'appliquèrent à formuler une loi sur le rendement de telles réductions.

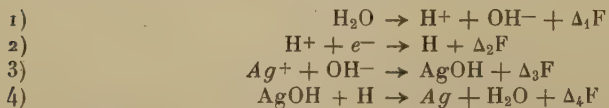
Enfin, dans les quinze dernières années, à la suite des travaux exécutés par M. Jolibois et ses élèves au Laboratoire de Chimie de l'Ecole des Mines de Paris, le problème apparut sous un angle nouveau.

Principes généraux.

M. Jolibois, au cours de ses recherches, a été amené à admettre en effet que, dans la marche d'une électrolyse, la phase primaire du dépôt d'un métal est, en raison de la solvation des ions par l'eau, la formation de l'oxyde ou hydroxyde de ce métal (12). En conséquence, pour obtenir un dépôt métallique, cette forme oxydée devra être ultérieurement réduite par l'hydrogène cathodique, qui sous son état atomique est très réactif.

Le dépôt d'un métal apparaît donc comme une opération complexe où le premier stade est la formation du composé oxydé correspondant au degré de valence de son ion et où le second stade est une véritable réduction électrolytique.

Dans le cas de l'électrolyse d'un sel soluble d'argent, par exemple, les réactions à la cathode seraient les suivantes :



La somme de ces équations de réaction donne la réaction classique :



Toutes les réactions intermédiaires ont été étudiées au cours de nombreuses expériences exécutées à l'Ecole des Mines ; voici les principales :

— Electrolyse par étincelle (13) (14) (15), où l'ion métallique qui échappe à l'action de l'hydrogène dégagé à la cathode, est précipité sous forme d'oxyde.

— Formation d'oxydes à la cathode au cours d'une électrolyse (16) (17) (18).

— Préparation d'oxydes purs par électrolyse (19) (20) grâce à l'emploi d'électrodes plongeant dans l'eau distillée.

— Electrolyse de complexes où le métal complexé se dépose à volonté à la cathode ou précipite dans le compartiment anodique (21).

Les auteurs qui ne veulent pas reconnaître le pouvoir réducteur de l'hydrogène cathodique sous sa forme atomique ont vu leurs objections infirmées par des expériences très significatives. Citons

par exemple Bagotsky et Jofa (22) qui voulurent montrer que l'anhydride tungstique ne pouvait se réduire qu'au contact direct de la cathode par transport d'électrons, alors que M. Nicol a réussi à réduire ce corps, ainsi que de nombreux autres, sous la simple action d'un jet d'hydrogène électrolytique (23).

— Mentionnons enfin des expériences de M. Jolibois au cours desquelles des sels et des oxydes ont été réduits à travers une couche de papier filtre (24), et celles de Glazunov (25) qui a pu obtenir un dépôt métallique sur une tige de verre isolée placée au voisinage de la cathode.

OBJET DE CETTE ÉTUDE

Dans nos recherches, nous chercherons à montrer dans quelles conditions des oxydes métalliques — produits intermédiaires dans une électrolyse — peuvent être réduits par l'hydrogène cathodique à la température ordinaire, et nous étendrons les recherches à la réduction de quelques sels insolubles.

Parmi les corps sur lesquels auraient pu porter nos recherches, nous avons dû faire un choix, et nous étudierons la réduction de quelques oxydes ou sels, soit comme exemple de réduction-type, soit à cause de leur importance pratique. Parallèlement à l'étude de ces réductions, nous étudierons la structure des métaux réduits par l'examen de leurs spectres de rayons X.

Enfin, dans une dernière partie, nous donnerons quelques applications pratiques de telles réductions électrolytiques.

CHAPITRE PREMIER

APPAREILLAGE. PRINCIPE DES MESURES

1) **Appareillage.** — L'appareillage que nous avons utilisé est relativement simple : il se compose essentiellement :

A) d'une source de courant continu, constituée par un redresseur à valve pouvant fournir 4 ampères sous 30 volts ;

B) d'une cellule à électrolyse où nous pourrions étudier les phénomènes de réduction.

Le dispositif doit permettre d'assurer un contact entre le corps à réduire et l'hydrogène cathodique, nous avons utilisé trois montages principaux.

a) *Compartiment cathodique séparé et cathode tournante.* — Le compartiment cathodique est séparé de l'anode par un tube en porce-

laine poreuse. L'oxyde ou le sel à réduire, placé dans ce compartiment, est mis en suspension dans l'électrolyte par la rotation d'une cathode en fils de platine.

Quand une particule du corps à étudier se trouve au sein de l'atmosphère d'hydrogène dégagé à la cathode, elle peut se réduire. Il est à remarquer qu'en raison de la rotation rapide de la cathode, la réduction ne s'opère pas par contact direct avec cette dernière, mais se rapproche plutôt de la réduction par jet d'hydrogène cathodique qu'avait pratiquée M. Nicol (23).

Cette méthode ne permet cependant aucune mesure quantitative car, pour être réduite, une particule doit être mise en suspension et si elle séjourne au fond du vase poreux, à cause de sa trop grande masse par exemple, elle échappera à la réduction qui, de ce fait, ne sera pas complète.

Signalons, d'autre part, les inconvénients suivants :

— chute de tension importante à cause du vase poreux, qui oblige à maintenir une faible intensité pour éviter un échauffement du liquide,

— phénomènes d'électroosmose qui, dans certains cas, tendent à faire déborder ou vider le vase poreux.

C'est pourquoi dans la majorité des cas avons-nous utilisé le montage suivant qui non seulement permet une réduction complète, mais fournit très simplement le rendement de la réduction.

b) *Réduction sur cathode fixe avec mesure du volume d'hydrogène dégagé.* — L'appareil complet est schématisé figure 1.

Le fond du tube de gauche est une cathode en platine sur laquelle on dispose le produit à réduire dans un liquide conducteur convenable.

Cette cathode est coiffée d'une burette graduée permettant la lecture du volume d'hydrogène dégagé au cours de la réduction.

L'appareil est monté en série avec un coulomètre à eau acidulée grâce auquel nous connaissons le volume d'hydrogène dégagé, proportionnel au courant total. L'emploi d'un tube latéral mobile permet la mesure du volume sous la même pression que dans la burette à gaz.

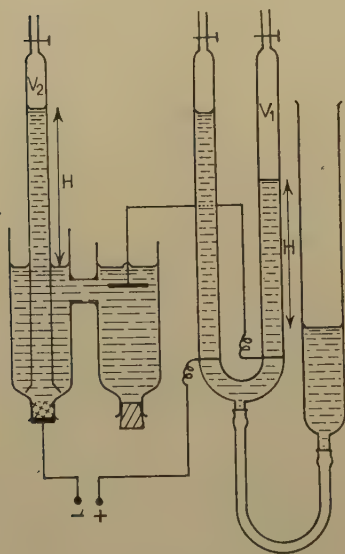


Fig. 1.

N. B. — 1) La surface de la cathode étant de $1,5 \text{ cm}^2$, chaque fois que nous mentionnerons qu'une réduction a été faite sous une intensité de 1 ampère, la densité de courant utilisé sera donc :

$$d = \frac{1}{1,5} \text{ en ampères/cm}^2.$$

2) Lorsque nous voulons étudier l'influence de la température sur une réduction, il est très facile d'immerger la cellule dans un bain de température connue, ou encore de maintenir la température du compartiment cathodique par un courant d'air chaud de débit convenable.

c) *Réduction de bâtonnets comprimés.* — Des mesures de rendement de réduction, des prélèvements de produits en cours de réduction, examinés au microscope, et éventuellement dosés, permettent de suivre la progression d'une réduction. Mais il peut être intéressant d'en examiner le déroulement à l'œil nu. Pour cela, nous agglomérons la poudre du corps à réduire avec un liant inerte et nous comprimons à la presse sous 1000 kg./cm^2 . Le courant est amené à ces bâtonnets par un fil de platine qui les traverse axialement. L'anode est simplement constituée par un anneau de platine. Grâce à ces bâtonnets, nous suivons la propagation de la réduction par des coupes perpendiculaires à leur axe. Dans certains cas, nous pourrions même mettre en évidence des auréoles concentriques de produits intermédiaires de réduction.

2) *Mesures.* — A tout dégagement d'hydrogène à la cathode, correspond une baisse de rendement dans la réduction puisque ce gaz n'a pas participé à la réaction. Dans l'appareil représenté figure 1, par simple comparaison des volumes d'hydrogène dégagés dans le coulomètre (soit V_1), et dans le compartiment cathodique (soit V_2), nous pourrions déduire le rendement de réduction (rapport de la quantité de substance réduite à la quantité totale à réduire) et le rendement faradique de réduction (rapport de la quantité d'électricité utilisée efficacement par la réduction, à la quantité de courant totale).

Si V_0 est le volume d'hydrogène théorique, donné par la loi de Faraday, nécessaire à la réduction du poids donné d'une substance ⁽¹⁾,

⁽¹⁾ Ainsi la réduction de $143,3 \text{ mg.}$ de ClAg correspond à un volume de $11,2 \text{ cm}^3$ d'hydrogène ou au passage de $96,5$ coulombs, ce qui permet de déterminer expérimentalement V_0 sous une pression et une température quelconques en mesurant l'hydrogène (V_0) dégagé dans ce cas par le passage de $96,5$ coulombs dans l'eau acidulée.

le rendement de réduction sera, d'après sa définition :

$$R^t \text{ Réd.} = \frac{V_1 - V_2}{V_0}$$

et le rendement faradique :

$$R^t \text{ Far.} = \frac{V_1 - V_2}{V_1} = 1 - \frac{V_2}{V_1}.$$

Nous considérerons une réduction comme terminée quand le rendement de réduction sera égal à 1, c'est-à-dire quand nous aurons :

$$V_1 - V_2 = V_0.$$

A partir de ce moment, les dégagements d'hydrogène doivent rester identiques dans le compartiment cathodique et dans le coulomètre.

Dans tout ce qui suivra, nous ne mentionnerons que le rendement faradique et nous tracerons les courbes $R^t \text{ Far.} = f'$ (coulombs dépensés), ce qui indique l'utilisation du courant au cours de la réduction, et l'aptitude d'un corps à se réduire. Sur ces graphiques, nous tracerons en pointillés le rendement faradique théorique de réduction. Ce rendement, égal à 1 jusqu'au passage du nombre théorique de coulombs nécessaires à la réduction, décroît ensuite suivant une loi hyperbolique en fonction du nombre de coulombs dépensés.

Notons qu'en dehors des cas-limites où le rendement de réduction est nul ou égal à 1, le rendement mesuré n'a pas une valeur absolue, et dépend essentiellement des conditions opératoires. Lorsque nous voudrions comparer le rendement de réduction de divers produits, nous nous efforcerons donc d'opérer toujours dans des conditions semblables, notamment en ce qui concerne les quantités de substances à réduire (il est en effet évident que l'utilisation de l'hydrogène sera d'autant meilleure que les quantités de corps à réduire seront plus grandes).

3) **Analyse des produits.** — Le calcul des rendements de réduction exposé ci-dessus nous fournit déjà des renseignements très précieux sur la marche d'une réduction, mais il peut être intéressant de confirmer ces résultats par analyse chimique. Cette analyse s'avère même indispensable pour caractériser — positivement ou négativement — la présence de produits intermédiaires ou pour déterminer le rendement d'une réaction lente et difficile qui nécessiterait la mesure d'un trop grand volume gazeux.

Mentionnons les principales techniques utilisées pour doser les corps réduits dans un mélange :

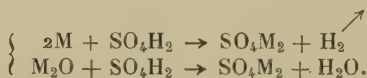
A) Dissolution sélective du corps non réduit et dosage classique du résidu métallique.

B) Réduction complète de l'oxyde dans l'hydrogène à haute tem-

pérature et absorption de l'eau formée. On peut alors soit peser l'eau formée, soit déterminer la perte de poids de la substance. Nous avons utilisé cette méthode pour vérifier la pureté du cuivre réduit.

C) Mesure du volume d'hydrogène dégagé par le métal par action d'un acide — et ramené aux pression et température normales (760 mm.-0°).

L'acide utilisé sera de préférence l'acide sulfurique dilué qui ne possède pas de tension de vapeur appréciable. Seul le métal réagira sur l'acide pour donner un dégagement d'hydrogène :



CHAPITRE II

RÉDUCTIONS

Toutes les mesures de rendement de réduction s'effectuent de façon semblable dans l'appareil décrit au chapitre précédent.

1) **Réduction d'oxydes insolubles.** — Nous avons choisi des oxydes insolubles pour étudier des phénomènes de réduction pure, sans que vienne se superposer un dépôt cathodique dû à un phénomène d'électrolyse classique de sel dissous. Il en sera de même, dans la mesure du possible, pour tous les corps étudiés.

Notons en passant que tous les oxydes ne sont pas également réductibles, certains ne l'étant même pratiquement pas. D'une façon générale, nous avons pu observer les faits suivants :

a) Réduction facile de tous les oxydes qui correspondent à des métaux donnant un dépôt sans dégagement d'hydrogène lors d'une électrolyse de leurs sels dissous (ex. : cuivre, argent...). Inversement, bien que cela puisse paraître paradoxal pour certains métaux — argent par exemple, dans quelques cas, l'oxydation anodique de ces métaux s'effectue avec un excellent rendement.

b) Réduction difficile, mais possible, des oxydes de métaux dont le dépôt électrolytique d'un de leurs sels dissous est accompagné d'un dégagement d'hydrogène (ex. : fer).

c) Réduction très difficile des oxydes de métaux qui ne se déposent que dans des conditions très particulières ou qui donnent des dépôts

d'oxydes au cours de l'électrolyse d'un de leurs sels neutres dissous (16) (18) (ex. : nickel-aluminium...).

Ces résultats sont conformes aux théories générales sur la réduction électrolytique : la réduction d'un corps se produit d'autant mieux que la tension nécessaire à cette opération est inférieure au potentiel de décharge de l'hydrogène, avec une cathode donnée. La cathode de platine poli que nous avons utilisée par raison de commodité, n'est pas parfaite à ce point de vue car sa surtension par rapport à l'hydrogène est relativement faible.

L'amélioration du rendement de réduction de certains corps, après quelques instants de mise en marche de la réduction, peut s'expliquer par ce fait : les premières traces de métal réduit jouent le rôle de cathode, leur surtension par rapport à l'hydrogène est en général supérieure à celle du platine poli, d'où l'amélioration de rendement constatée. Ce résultat est particulièrement net dans le cas de la réduction électrolytique des composés de zinc et de plomb.

N. B. — Toutes ces réductions s'effectuent à température ordinaire (20°), température à laquelle tous les corps étudiés sont rigoureusement irréductibles par l'hydrogène moléculaire ordinaire.

A) RÉDUCTION D'OXYDE CUIVRIQUE CuO (26). — L'emploi de cet oxyde comme dépolarisant au pôle négatif de certaines piles, nous laissait prévoir que cet oxyde se réduirait facilement, c'est pourquoi nous avons commencé par l'étude de ce corps.

Cet oxyde, calciné, en grains, est pratiquement insoluble à froid dans la soude et dans l'acide sulfurique dilués ($C \leq N/2$), il en est de même pour le cuivre formé.

Nous le déposons en couche uniforme sur la cathode, l'électrolyte est par exemple SO_4H_2 $N/2$. Nous partons de 79,6 mg. de CuO pur, soit 64,6 mg. Cu^{++} (soit 2 milli équivalents de cuivre), nécessitant le passage théorique de $\frac{96\,500 \times 2}{1\,000} = 193$ coulombs pour la réduction complète.

Pour des intensités de courant que nous avons fait varier de 0,050 à 0,250 amp. (voir tableau 1 et 2), nous ne notons de dégagement d'hydrogène qu'en fin de réaction quand la presque totalité de CuO s'est réduit à l'état de cuivre métallique (courbe 1, fig. 2).

TABEAU I

Milieu : SO_4H_2 0,5 N — $i = 0,200$ A				
Coulombs	V_1 cm^3	V_2 cm^3	V_2/V_1	$1 - V_2/V_1$ R^t Far.
15	2,10	0		1
45	6,20	0		1
60	10,30	0		1
105	14,50	0		1
150	20,80	0		1
180	25	0,8	0,03	0,97
210	29,5	2,7	0,09	0,91

TABEAU II

Milieu : SO_4H_2 0,5 N — $i = 0,050$ A							
Coulombs.	15	45	75	162	177	198	201
R^t Far	1	1	1	1	0,99	0,96	0,93

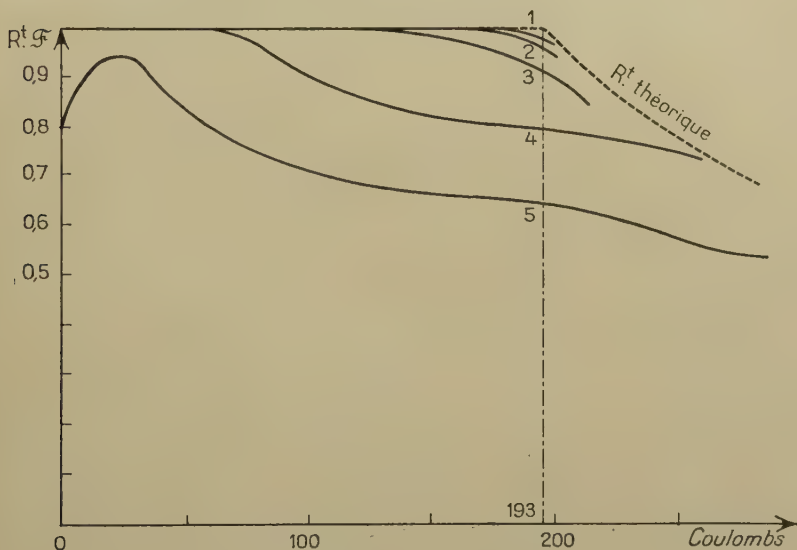


Fig. 2. — Réduction d'oxydes de cuivre.

Courbe 1 : Réduction CuO milieu SO_4H_2 0,5 N. 0,050 A à 0,250 A
 » 2 » CuO » SO_4H_2 0,1 N. 0,050 A
 » 3 » CuO » SO_4H_2 0,1 N. 0,100 A : avec agitation
 » 4 » CuO » SO_4H_2 0,1 N. 0,100 A : sans agitation
 » 5 » Cu_2O » SO_4H_2 0,1 N. 0,050 A.

L'examen au microscope des produits prélevés en cours de réduction, montre (voir fig. 3) :

- a) des grains noirs de CuO non réduits,
- b) des grains de cuivre réduits,
- c) des grains de cuivre à demi réduits.

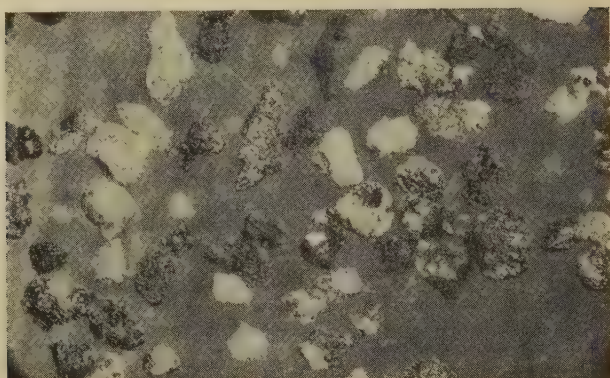


Fig. 3. — Photographie de grains de CuO en cours de réduction ($\times 60$).

Le grain de cuivre réduit conserve fidèlement la forme du grain d'oxyde dont il provient.

En opérant dans un acide plus dilué, le rendement baisse d'autant plus que l'intensité du courant est plus forte (tableaux 3 et 4, courbes 2 et 4, fig. 2).

TABLEAU III

Réduction de 79,6 mg. CuO — Milieu : SO_4H_2 0,1 N — $i = 0,050$ A								
Coulombs.	6	12	66	102	147	174	195	206
Rt Far ...	1	1	1	0,996	0,994	0,98	0,95	0,925

TABLEAU IV

Milieu : SO_4H_2 0,1 N — i : 0,100 A (sans agitation)								
Coulombs.	6	60	80	120	160	190	220	252
Rt Far...	1	0,99	0,96	0,85	0,80	0,79	0,79	0,76

Il se forme transitoirement, en effet, du sous-oxyde Cu_2O de couleur rubis, facile à mettre en évidence par examen microscopique (fig. 4). Cet oxyde est plus difficilement réductible comme le montre sa courbe de rendement de réduction (tableau 5, courbe 5, fig. 2).

TABLEAU V

Réduction de 143 mg. Cu_2O . Milieu : SO_4H_2 0,1 N — i : 0,050 A												
Coulombs .	1,5	6	15	36	72	114	168	192	228	270	288	
R ^t Far . .	75	87,5	93	89	78	71	66	66	61	55	54	

— Pour avoir des résultats comparables, nous sommes partis de 143 mg. Cu_2O , quantité qui correspond aussi à 2 milli équivalents de Cu^+ .

— L'examen des courbes 4 et 5 montre le parallélisme presque parfait existant entre la marche de réduction de Cu_2O et de CuO — avec Cu_2O intermédiaire — dans une solution sulfurique 0,1 N.

— Notons en passant le phénomène cité plus haut pour ce qui concerne l'amélioration du rendement de réduction de Cu_2O en début d'opération quand une partie du cuivre réduit joue le rôle de cathode.

— L'examen microscopique d'un prélèvement de la préparation en cours de réduction montre cependant (fig. 4) que tout l'oxyde de cuivre CuO ne passe pas par l'état intermédiaire Cu_2O , la majeure partie se réduit directement en cuivre. C'est d'ailleurs pour cette raison que le rendement de réduction de CuO dans SO_4H_2 0,1 N est supérieur à celui de Cu_2O .

— Une expérience complémentaire vient d'ailleurs souligner ce fait :

Agitons la préparation de CuO pendant sa réduction dans le même milieu SO_4H_2 0,1 N, nous soustrayons ainsi le sous-oxyde formé du voisinage immédiat de la cathode et permettons à une partie de l'oxyde cuivrique de se réduire directement. Le rendement de réduction augmente alors très sensiblement comme le montre la courbe 3 (fig. 2) tracée à partir des résultats du tableau 6.

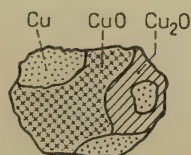


Fig. 4. — Grain de CuO en partie réduit.

TABLEAU VI

Réduction de CuO. Milieu : SO_4H_2 0,1 N — 1 : 0,100 A avec agitation								
Coulombs .	12	42	84	108	150	186	198	216
R ^t Far . .	1	1	1	0,99	0,97	0,94	0,92	0,87

Le sous-oxyde ne se formait pas en milieu plus concentré en acide sulfurique car nous avons constaté que pour $\text{SO}_4\text{H}_2 > 0,2 \text{ N}$, Cu_2O n'était pas stable et se transformait spontanément :



Voici, mis sous forme de tableau, les résultats de quelques essais effectués sur 100 mg. de Cu_2O pur avec diverses concentrations de SO_4H_2 froid :

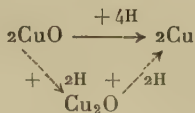
TABLEAU VII

Concentration SO_4H_2	Phénomènes constatés
9 N	Décomposition immédiate et complète de $\text{Cu}_2\text{O} - \text{CuO}$ se dissout lentement.
4 N	Décomposition en 2 minutes et complète de $\text{Cu}_2\text{O} - \text{CuO}$ se dissout lentement.
2 N	Décomposition en 5-6 minutes et complète de $\text{Cu}_2\text{O} - \text{CuO}$ intact.
N	Décomposition en 10-12 minutes et complète de $\text{Cu}_2\text{O} - \text{CuO}$ intact.
0,5 N	Décomposition très lente ne commençant qu'après 10 à 20 secondes et complète après 15 minutes.
0,1 N	Décomposition à peine commencée après 3 minutes.
0,01 N	Pas de décomposition.

En milieu basique, nous avons fait des essais avec une soude de concentration variable (0,1 N à 2 N) ; les résultats sont en tous points semblables : l'oxyde cuivrique se réduit totalement en cuivre avec un rendement voisin de celui des réductions en milieu sulfurique dilué, en raison de la quantité notable d'oxydure de cuivre formée intermédiairement.

Nous pouvons résumer tout ceci en disant qu'en milieu acide fort

très dilué, en milieu acide faible ou en milieu basique, le processus de réduction peut être représenté par le schéma suivant :



. — Notons que les hydroxydes de cuivre se réduisent de façon tout à fait analogue (en milieu basique pour éviter leur dissolution), mais avec un rendement inférieur. Cette baisse de rendement peut en partie s'expliquer par la mise en suspension au sein du liquide des particules gélatineuses de ces hydroxydes. Ainsi, alors que l'hydroxyde $Cu(OH)_2$ se réduit avec un rendement médiocre, l'oxyde hydraté noir de formule approximative $4CuO \cdot H_2O$ (obtenu par précipitation d'un sel de cuivre par une lessive de soude à l'ébullition, beaucoup plus dense que le précédent et se mettant moins en suspension, se réduit avec un rendement de l'ordre de 0,75.

Pour de tels corps qui se mettent facilement en suspension, le dispositif à cathode tournante est particulièrement efficace.

B) OXYDES DE PLOMB. OXYDE D'ARGENT. — Ces réductions s'effectuent avec un rendement pratiquement égal à 1, quelles que soient la température, la concentration de l'électrolyte et la densité de courant (nous avons fait des essais où la densité de courant, variait de 0,05 à 0,5 amp./cm²).

a) *Mesures relatives au plomb.* — Voici à titre d'exemple les résultats de la réduction des oxydes PbO et PbO_2 : en milieu $NaOH$ 0,5 N (tableaux 8 et 9).

Nous sommes partis de 215,7 mg. PbO ou de 231 mg. PbO_2 (soit 200 mg. Pb). La réduction complète demande théoriquement le passage respectif de 187 et 374 coulombs.

TABLEAU VIII

Réduction de 215,7 mg. PbO . Milieu : $NaOH$ 0,5N — 1 : 0,100 A							
Coulombs .	6	42	60	120	168	180	187
R ^t Far . .	1	1	1	1	1	0,99	0,96

TABLEAU IX

Réduction de 231 mg. PbO_2 . Milieu : NaOH 0,5N — 1 : 0,100 A								
Coulombs .	30	90	180	330	360	366	374	378
R ^t Far . .	1	1	1	1	0,99	0,987	0,974	0,966

Nous n'avons pas représenté les courbes correspondant à ces mesures, mais elles ont un tracé analogue à celui représenté figure 5 pour l'oxyde d'argent.

— Dans ces réductions, le rendement commence à baisser un peu avant le passage du nombre théorique de coulombs, non seulement parce que les dernières particules à réduire sont en quantité insuffisante pour absorber tout le dégagement d'hydrogène, mais encore parce que les quelques particules fines qui restent en suspension échappent à la réduction (cas de PbO_2 en particulier); de plus en milieu basique, une très petite quantité de plomb passe à l'état de plumbite et donne un dépôt à peine perceptible de bioxyde de plomb à l'anode.

b) *Mesures relatives à l'argent.* — L'oxyde d'argent obtenu par précipitation de l'azotate d'argent par une lessive de soude ou par oxydation anodique de mousse d'argent, est réduit après lavage soigné, en milieu NaOH où il est insoluble — la concentration de la soude n'a aucune importance sur la marche de la réduction.

La courbe de la figure 5 établie d'après les résultats du tableau 10

TABLEAU X

Rendements de réduction faradique de Ag_2O en Ag (108 mg.)						
Coulombs	6	36	72	90	96	102
Milieu NaOH N/10 1 : 0,100 A	1,00	1,00	1,00	0,999	0,98	0,93
NaOH N/2 1 : 0,050 A .	1,00	1,00	1,00	0,092	0,97	0,92
NaOH N/2 1 : 0,500 A .	1,00	1,00	1,00	0,991	0,975	0,94

montre que l'oxyde d'argent est un excellent dépolarisant. Le rendement de réduction est en effet de 1 pratiquement jusqu'en fin de réduction. Ces résultats sont relatifs à la réduction d'oxyde d'argent Ag_2O correspondant à 108 mg. d'argent réduit, quantité qui nécessite le passage théorique de 96,5 coulombs.

L'argent obtenu se présente sous forme d'une mousse d'aspect gris verdâtre caractéristique de l'argent très divisé, dont l'aspect métallique n'apparaît que sous un fort grossissement microscopique ou par un léger recuit.

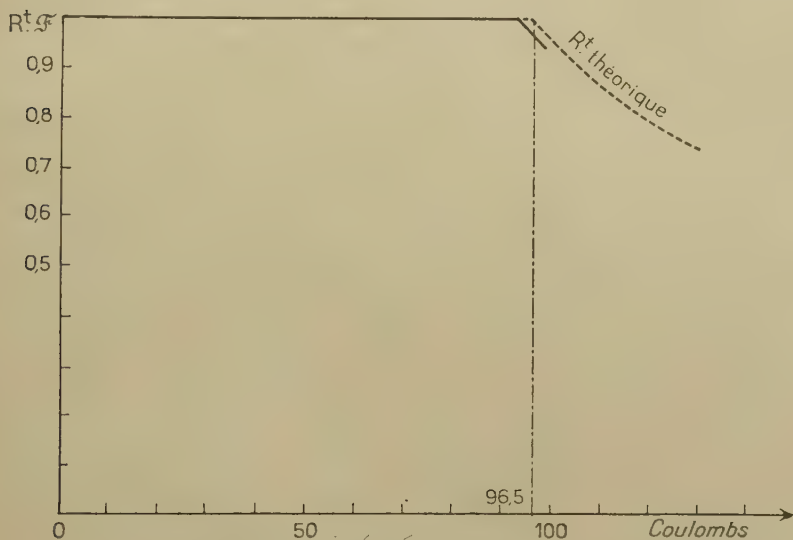


Fig. 5. — Réduction de Ag_2O en milieu NaOH .

c) *Oxydes de zinc et de fer.* — Les oxydes précédents sont facilement réductibles, aussi avons-nous fait des essais sur quelques oxydes réputés difficilement réductibles : oxydes de zinc ZnO et oxyde ferrique Fe_2O_3 .

Nous opérons en milieu faiblement basique (NaOH N/10) où ces oxydes calcinés sont pratiquement insolubles à froid.

Comme pour l'oxyde cuivreux, nous constatons ici un dégagement d'hydrogène au cours de la réduction, mais nous aboutissons finalement au métal pur réduit à l'état solide sous une forme très pulvérulente qui était celle de l'oxyde initial. Au contraire, si nous partons d'hydroxydes, nous aboutissons à des particules métalliques où nous reconnaissons l'aspect floconneux des hydroxydes d'origine. Comme dans le cas du cuivre, ces hydroxydes semblent moins sensibles,

moins perméables en quelque sorte, à l'action de l'hydrogène atomique et leur réduction s'effectue avec un très mauvais rendement.

Le très médiocre rendement de réduction de l'oxyde ferrique ne nous a pas permis de poursuivre les mesures de rendement jusqu'à réduction complète (il aurait fallu mesurer des volumes d'hydrogène dégagé beaucoup trop considérables); aussi avons-nous dû contrôler les rendements calculés et analyser les produits réduits par mesure du volume d'hydrogène dégagé lors de l'attaque du métal réduit par un acide.

Le fer peut facilement être mis en évidence, et même dans une certaine mesure, séparé de l'oxyde — par ses propriétés magnétiques. Le dosage indiqué plus haut permet de préciser qu'il s'agit bien de fer et non d'oxyde magnétique.

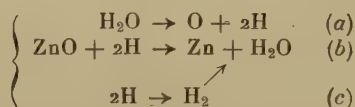
Les rendements faradiques de réduction de ces oxydes [faibles pour le fer (tableau 11) — assez élevés pour le zinc (tableau 12)] :

1) sont indépendants de la température (du moins pour le fer, car ZnO serait soluble dans une lessive alcaline chaude, même diluée),

2) sont indépendants de la concentration de l'électrolyte (tableau 11).

3) baissent sensiblement pour une même quantité d'électricité dépensée lorsqu'on augmente la densité de courant (tableaux 11, 12, fig. 6).

Pour le zinc par exemple, nous avons en effet les trois réactions simultanées :



Si la vitesse de la réaction (b) est lente et limitée — car l'oxyde est peu réductible — tout l'hydrogène formé dans la réaction (a) ne peut être utilisé et il se dégage suivant la réaction (c).

Remarquons toutefois l'augmentation de rendement faradique en début de réduction quand les premières traces de zinc réduit augmentent la surtension de l'hydrogène, établissent un contact plus intime avec l'oxyde à réduire et, de ce fait, favorisent la réaction (b) par rapport à la réaction (c).

a) *Mesures relatives au fer.* — Pour étudier ces réductions, nous sommes partis de 71,5 mg. Fe_2O_3 (soit 50 mg. Fe^{+++}) qui nécessiteraient le passage de 260 coulombs pour la réduction complète avec un rendement de 1. Voici les mesures relatives au début de la réduction, montrant l'influence de la concentration de l'électrolyte et de la densité de courant.

TABLEAU XI

Rendements de réduction de Fe_2O_3 en fer. Milieu NaOH							
Coulombs	3	12	30	54	90	174	280
NaOH : 2 N 1 : 0,100 A	0,060	0,060	0,060	0,060	0,060	0,055	0,050
NaOH : 0,1 N 1 : 0,100 A	0,060	0,060	0,060	0,060	0,060	0,054	0,050
NaOH : 0,1 N 1 : 0,050 A	0,125	0,200	0,185	0,155	0,135	0,095	0,075

b) *Mesures relatives au zinc.* — Nous sommes partis de 125 mg. de ZnO, correspondant à 100 mg. de Zn^{++} . La réduction avec un rendement de 100 o/o demanderait :

$$\frac{96\,500 \times 2 \times 0,100}{65,38} = 295 \text{ coulombs.}$$

Le tableau suivant (12) et les courbes correspondantes (fig. 6) montrent l'influence de la densité de courant, par contre la concentration de l'électrolyte n'intervient pas dans les domaines où nous avons opéré (pour une concentration supérieure, ZnO donnerait un sincate qui troublerait la marche de l'expérience).

TABLEAU XII

Rendements de réduction de ZnO (125 mg.) en Zn. Milieu NaOH									
Coulombs	3	12	30	84	132	288	312	378	480
NaOH : 0,1 N à 0,5 N 1 : 0,050 A	0,50	0,65	0,85	0,92	0,95	0,90	0,85	0,74	
NaOH : 0,1 N à 0,5 N 1 : 0,100 A	0,25	0,31	0,50	0,73	0,79	0,77	0,76	0,69	0,59

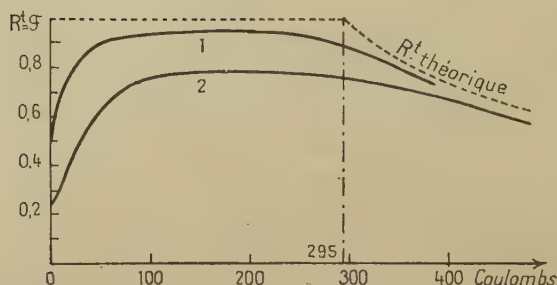


Fig. 6. — Rendement de réduction de 125 mg. de ZnO en milieu NaOH dilué.
 Courbe 1 : Réduction sous 0,050 A. Milieu NaOH 0,1 à 0,5 N
 » 2 » » 0,100 A. » NaOH 0,1 à 0,5 N.

D) OXYDES NON RÉDUCTIBLES. — Nous avons essayé de réduire d'autres oxydes très difficilement réductibles : oxyde d'uranium UO_2 , oxyde de chrome Cr_2O_3 , oxyde et hydroxyde de nickel. Les résultats ont été négatifs comme nous pouvions nous y attendre. Electrolysons en effet une solution neutre de sulfate de nickel SO_4Ni . Nous ne constatons qu'un dépôt cathodique vert de NiO , accompagné du reste d'un abondant dégagement d'hydrogène. Pour obtenir un dépôt de nickel métallique, nous devons faire appel à des solutions complexes — à l'aide d'acides organiques ou de sels ammoniacaux par exemple.

Or, dans de telles solutions, l'oxyde de nickel est soluble et sa réduction à l'état solide s'avère impossible.

Si nous voulons réduire du nickel à partir d'un composé insoluble, il ne faudra donc pas faire appel à un composé dont ce métal forme la cation, mais à un complexe véritable : le sulfate de nickel II tétrammine par exemple, où le nickel complexé dans l'anion peut se réduire directement sans passer par la forme oxydée (21).

Les rendements de réduction n'en restent pas moins assez faibles.

Toujours dans le cas du nickel, nous avons étudié la réduction du peroxyde noir de nickel préparé par l'action d'un hypochlorite alcalin sur un complexe cyanuré. Sa réduction en milieu alcalin ne permet pas non plus d'obtenir le métal, mais après quelques heures d'électrolyse, la masse entière de peroxyde noir s'est réduite à l'état solide dans la forme intermédiaire irréductible que constitue l'oxyde hydraté vert.

Conclusions sur la réduction des oxydes.

Des quelques exemples cités dans ce paragraphe, nous tirerons les conclusions suivantes :

1) L'hypothèse de la formation d'un composé oxydé comme intermédiaire dans le processus électrolytique d'un dépôt d'un métal semble justifiée puisque nous avons pu réduire (même après calcination) de tels composés avec un rendement comparable à celui mesuré hors de l'électrolyse de sels métalliques correspondants.

2) La réduction se fait directement sur le corps solide par action de l'hydrogène cathodique; l'électrolyte que nous utilisons ne sert qu'à rendre l'eau conductrice du courant sans avoir d'action appréciable sur le corps à réduire. En particulier, la concentration de l'électrolyte ne semble pas avoir d'influence sur le rendement de réduction.

3) La réduction d'un oxyde peut se faire soit directement, soit en passant par un oxyde intermédiaire, et parfois s'arrêter à ce stade. L'opération inverse qui consiste en l'oxydation anodique du métal à l'état solide a conduit à des résultats en tout point parallèles.

Ainsi un grain de cuivre passe à l'état d'oxyde cuivrique noir, soit directement, soit par l'intermédiaire de Cu_2O rubis.

L'argent, réduit à l'état de mousse, peut être oxydé en Ag_2O , et l'analyse thermogravimétrique met en évidence la formation d'un sous-oxyde intermédiaire.

2) Réduction directe de quelques sels insolubles. — Ces réductions sont particulièrement nettes sur les sels à anion simple où l'hydrogénation donne naissance à un hydracide; les sels les plus courants qui ont été aussi les plus étudiés à ce point de vue sont les sulfures et les halogénures (5) (6) (7) (8) (9) (10) (11) (27) (28). Nous opérons ici sur les chlorures de plomb et d'argent en milieu chlorhydrique dilué où ils sont pratiquement insolubles. Le sel se réduit de proche en proche en métal, à la façon des oxydes, sans aucun dégagement d'hydrogène tant que la réduction n'est pas terminée.

Des vues prises dans le champ d'un microscope montrent des cristaux de sels réduits sur place. Dans le cas du chlorure de plomb, en particulier, c'est à l'emplacement des fines nervures qui sillonnent le cristal et où peut s'accumuler l'hydrogène atomique, que débute la réduction. La photographie représentée à la figure 7 donne un aspect particulièrement net de ce phénomène, et nous pouvons constater que le métal réduit (apparaissant en noir sur le cliché) conserve fidèlement la forme du cristal d'origine,

Le rendement de réduction est pratiquement égal à un, il est indépendant de la densité de courant (variant de 0,030 à 0,300 amp./cm²), de la concentration du milieu (essais avec ClH 0,05 et 2 N) et de la température (allant de 5° à 30° pour le Cl_2Pb et de 5° à 60° pour ClAg beaucoup plus insoluble).

Les courbes représentatives des rendements en fonction du nombre de coulombs dépensés, ont une allure identique à celle relative à la

réduction de l'oxyde d'argent (fig. 5); comme dans cette réduction nous réduisons un poids identique d'argent (108 mg.), nous nous reporterons simplement à cette courbe.

De même pour la courbe de réduction de 0,269 g. de Cl_2Pb (soit 200 mg. Pb^{++} nécessitant le passage théorique de 186,2 coulombs) qui lui est semblable, à l'échelle des abscisses près.

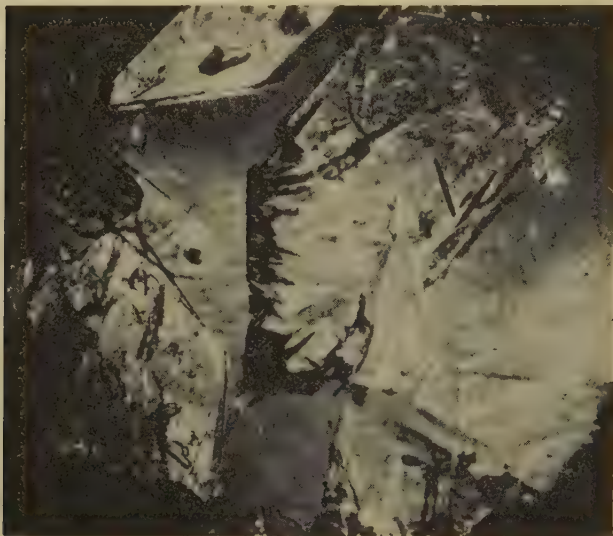
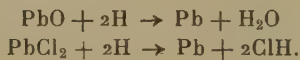


Fig. 7 ($\times 45$). — Cristaux de Cl_2Pb en cours de réduction.

En résumé, des réductions sont en tout point semblables aux réductions d'oxydes, elles se font par arrachement de l'anion par l'hydrogène électrolytique provenant de la décomposition de l'eau.



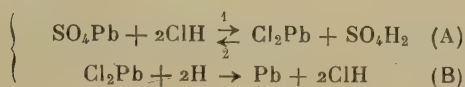
M. Pierre Jolibois a d'ailleurs décrit ce phénomène et s'est attaché à mettre en évidence l'acide chlorhydrique formé dans le compartiment cathodique en effectuant cette réduction dans l'eau pure sous haute différence de potentiel (28).

3) **Réductions indirectes.** — Par opposition aux réductions directes par l'hydrogène cathodique mentionnées ci-dessus, nous allons étudier la réduction indirecte de quelques sels, en ce sens que ces sels, irréductibles par l'hydrogène électrolytique dans un milieu où l'acide correspond à leur anion, le deviennent dans un autre milieu grâce à des réactions intermédiaires.

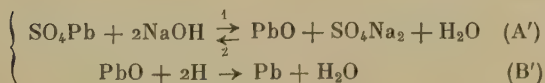
A) **RÉDUCTION DU SULFATE DE PLOMB.** — Comme exemple, nous prendrons le sulfate de plomb qui est irréductible en milieu sulfurique (par sulfate de plomb, nous entendons le sulfate de plomb SO_4Pb de couleur blanche, tel que savent le préparer les chimistes ; il recouvre les plaques négatives d'accumulateurs au plomb hors d'usage et, de ce fait, est différent des « sulfates de plomb » dont se réclament diverses théories sur les accumulateurs).

Mais ce sel est facilement réductible en milieux chlorhydrique, basique et dans quelques solutions salines.

On a respectivement les réactions suivantes en milieu chlorhydrique ou sodique :



ou :



Les réactions (A) et (A') tendent à se faire dans le sens (2) et l'équilibre ne peut évoluer dans le sens (1) que grâce aux réactions (B) et (B') déjà vues.

a) *Réduction en milieu acide chlorhydrique.* — Le processus indiqué ci-dessus a pu être mis en évidence de la façon suivante :

Si la vitesse de la réaction (A) est lente devant celle de la réaction (B), ce qui est le cas avec l'acide chlorhydrique, toute cause pouvant modifier la réaction A aura une influence sur le rendement de réduction. La température aura une influence sur la cinétique de l'équilibre A — et une augmentation de concentration de l'un des produits de la réaction déplacera l'équilibre. C'est ainsi que non seulement le rendement de réduction augmente si nous abaissons la densité de courant (tableau 13, courbes 3, 4, 5, fig. 8), mais encore, contrairement aux réductions directes envisagées plus haut, le rendement augmente avec la température (courbes 2, 4) et avec la concentration en acide (courbes 1, 4, 6). Pour toutes ces réductions, nous partons de 293 mg. de sulfate de plomb pur précipité, ce qui

correspond à 200 mg. Pb^{++} . La réduction totale nécessiterait théoriquement alors le passage de :

$$\frac{96\,500 \times 2 \times 0,200}{207,22} = 186,8 \text{ coulombs.}$$

Nous avons successivement fait varier la densité de courant, la température et la concentration en acide chlorhydrique.

TABLEAU XIII

Rendements de réduction de 293 mg. SO_4Pb en milieu ClH									
Coulombs	3	12	36	84	160	192	228	324	
$ClH : 2 N I : 0,100 A$ $T^o : 20^o$	0,62	0,81	0,90	0,94	0,96	0,93			
$ClH : N I : 0,100 A$ $T^o : 50^o$	0,75	0,88	0,94	0,96	0,91	0,90	0,83		
$ClH : N I : 0,050 A$ $T^o : 20^o$	0,62	0,70	0,81	0,88	0,90	0,88	0,80	...	
$ClH : N I : 0,100 A$ $T^o : 20^o$	0,50	0,61	0,68	0,77	0,80	0,77	0,74	0,57	...
$ClH : N I : 0,200 A$ $T^o : 20^o$	0,30	0,36	0,45	0,60	0,67	0,66	0,62	0,53	...
$ClH : 0,5 N I : 0,100 A$ $T^o : 20^o$	0,12	0,25	0,20	0,16	0,11	0,09	0,08	0,07	...

b) *Réduction du sulfate de plomb en milieu $NaOH$.* — Elle s'effectue avec un excellent rendement comme le prouvent les résultats consignés dans les tableaux 14 et 15. Tous deux sont relatifs à la réduction de 200 mg. Pb^{++} . Dans le premier cas, nous partons de 293 mg. de SO_4Pb pur, dans le second de 302 mg. d'une anglésite naturelle pulvérisée à 97 o/o de sulfate de plomb. Le minerai naturel se réduit tout aussi bien, sinon mieux (car il reste moins en suspension) que le sulfate de plomb précipité. Dans ces deux cas, nous pouvons cependant constater que la réduction est pratiquement terminée

un peu avant le passage des 186,8 coulombs (soit 170 coulombs environ). Ce phénomène s'explique par une légère mise en solution du plomb sous forme de plumbite de sodium, et de fait nous constatons un très léger dépôt de bioxyde de plomb à l'anode de l'appareil.

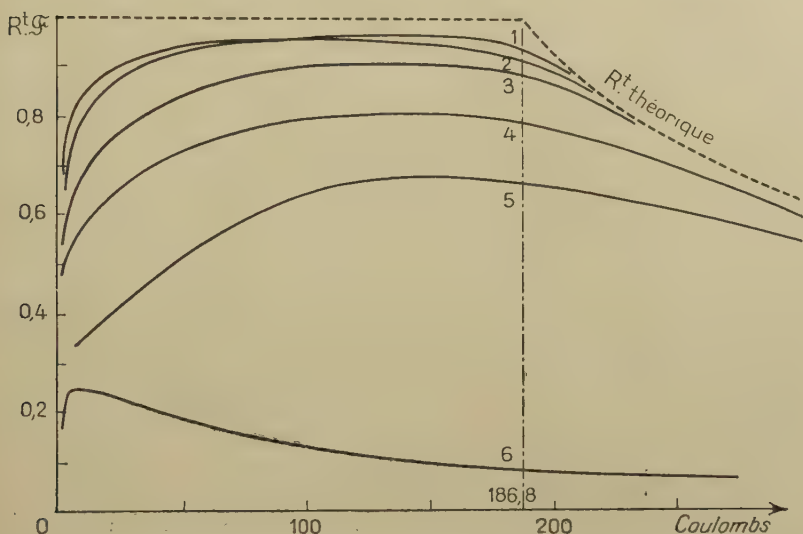


Fig. 8. — Influence de la température, de la densité de courant et de la concentration en acide chlorhydrique sur le rendement de réduction de SO_4Pb en milieu ClH .

Courbe 1 : I : 0,100 A. Milieu ClH 2 N. T : 20°

» 2 : I : 0,100 A. » ClH N. T : 50°

» 3 : I : 0,050 A. » ClH N. T : 20°

» 4 : I : 0,100 A. » ClH N. T : 20°

» 5 : I : 0,200 A. » ClH N. T : 20°

» 6 : I : 0,100 A. » ClH 0,5 N. T : 20°.

TABLEAU XIV

Réduction de SO_4Pb (293 mg.). Milieu : NaOH 0,5 N — I : 0,100 A									
Coulombs .	6	18	30	60	150	166	180	187	192
Rt Far. . .	0,975	0,975	0,980	0,990	0,994	0,994	0,923	0,894	0,866

TABLEAU XV

Réduction de 302 mg. d'anglésite naturelle. NaCH N — 1 : 0,100 A									
Coulombs .	6	18	60	150	168	174	180	186	192
R ^t Far. .	1,00	1,00	0,997	0,995	0,995	0,983	0,962	0,940	0,910

L'allure des graphiques que nous n'avons pas reproduits ici, est très semblable — (à la chute de rendement légèrement prématurée près) — aux courbes de rendement de réduction de Ag_2O ou de Cl_2Pb (fig. 5).

c) *Réduction du sulfate de plomb en milieu CO_3Na_2 .* — Dans le but d'éviter la solubilisation du plomb par la soude, solubilisation légère, il est vrai, mais qui aurait l'inconvénient, outre la perte de plomb, de donner une surface spongieuse et fragile dans le cas de la réduction du sulfate de plaques d'accumulateur, nous avons essayé la réduction en milieu carbonate de sodium où le plomb est insoluble. S'il se formait un plumbite, en effet, celui-ci serait décomposé par les ions CO_3^- — présents dans la solution. Nous avons, comme dans les cas précédents, étudié l'influence de divers facteurs : densité de courant — concentration de l'électrolyte — température.

Dans ce milieu, le rendement de réduction est nettement inférieur à 1, aussi devons-nous nous attendre à ce qu'il baisse lorsque nous élevons la densité de courant. C'est effectivement ce que nous constatons en examinant les couples de courbes 1-2, 4-5, 6-7 de la figure 9, tracées à partir des résultats du tableau 16.

Ces résultats sont relatifs à la réduction de 146,5 mg. SO_4Pb (soit 100 mg. Pb^{++}), nécessitant théoriquement le passage de 93,4 coulombs.

Si la variation de rendement en fonction de la densité de courant est conforme aux résultats déjà vus dans les réductions précédentes, un fait nouveau attire immédiatement notre attention : le rendement de réduction est d'autant plus élevé que la concentration en carbonate de sodium est plus basse, ainsi qu'il apparaît par l'examen des résultats des mêmes tableaux précédents et des courbes correspondantes (fig. 9, courbes 1-4-6 et 3-5-7). — (on ne peut cependant diluer plus la solution car la résistance liquide serait trop élevée, d'autant plus que des essais effectués à une concentration plus faible ne fournissent pas de rendements supérieurs).

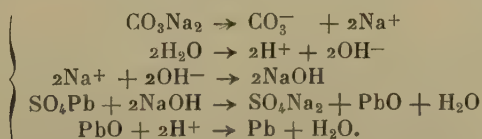
Ce résultat qui semble paradoxal peut cependant s'expliquer :

TABLEAU XVI

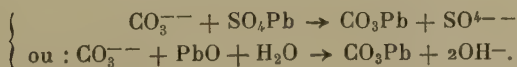
Réduction de SO_4Pb en milieu CO_3Na_2 dilué. Température : 20°								
Goulombs . . .	3	18	36	70	0	108	132	180
$\text{CO}_3\text{Na}_2 : 0,2 \text{ M}$ $\text{I} : 0,050 \text{ A}$	0,80	0,87	0,90	0,93	0,92	0,82	0,70	
$\text{CO}_3\text{Na}_2 : 0,2 \text{ M}$ $\text{I} : 0,100 \text{ A}$	0,60	0,75	0,86	0,91	0,90	0,81	0,68	
$\text{CO}_3\text{Na}_2 : 0,5 \text{ M}$ $\text{I} : 0,050 \text{ A}$	0,57	0,68	0,72	0,74	0,73	0,67	0,60	0,47 ...
$\text{CO}_3\text{Na}_2 : 0,5 \text{ M}$ $\text{I} : 0,100 \text{ A}$	0,55	0,64	0,66	0,66	0,65	0,64	0,58	0,46 ...
$\text{CO}_3\text{Na}_2 : \text{M}$ $\text{I} : 0,050 \text{ A}$	0,47	0,54	0,59	0,58	0,54	0,52	0,46	0,39 ...
$\text{CO}_3\text{Na}_2 : \text{M}$ $\text{I} : 0,100 \text{ A}$	0,46	0,49	0,52	0,53	0,52	0,51	0,45	0,38 ...

l'enlèvement de l'ion SO_4^{--} du sulfate de plomb se fait sous l'action du cation Na^+ du carbonate de sodium, comme dans le cas de la réduction en milieu sodique. La présence des ions CO_3^{--} retarde la réaction par formation d'un peu de carbonate de plomb, sel peu réductible, comme nous le verrons par la suite.

Dans la réduction du sulfate de plomb en milieu CO_3Na_2 , nous aurions donc la suite des réactions fondamentales suivantes :



A ces réactions viennent s'ajouter les réactions parasites :



Nous étudierons la réduction du produit formé dans ces réactions, par la suite.

Deux expériences viennent confirmer cette hypothèse :

1) Si nous laissons séjourner le sulfate de plomb dans une solution de carbonate de sodium, le rendement de réduction se trouve abaissé dans de notables proportions (tableaux 16, 17, courbes 7 et 8, fig. 9).

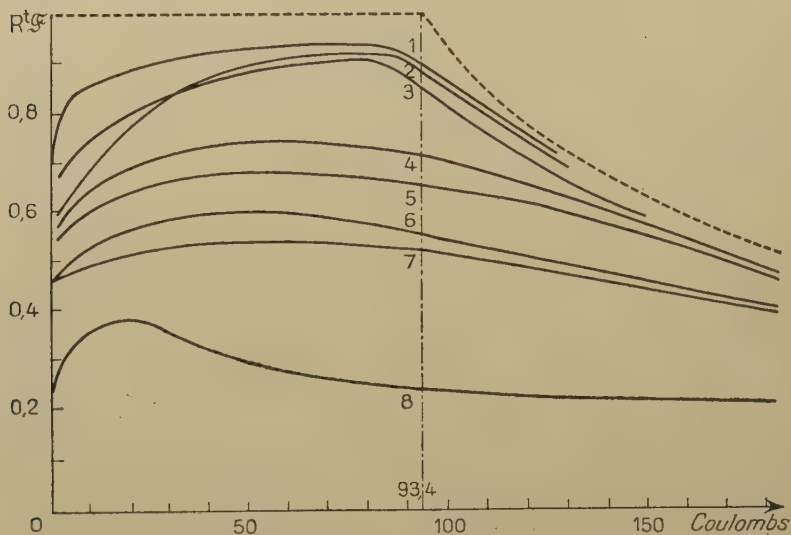


Fig. 9. — Réduction de SO_4Pb en milieu CO_3Na_2 .

Courbe 1 :	milieu CO_3Na_2	0,2 M.	I : 0,050 A.	T : 20°
» 2	»	CO_3Na_2	0,2 M.	I : 0,100 A. T : 20°
» 3	»	CO_3Na_2	0,2 M.	I : 0,050 A. T : 50°
» 4	»	CO_3Na_2	0,5 M.	I : 0,050 A. T : 20°
» 5	»	CO_3Na_2	0,5 M.	I : 0,100 A. T : 20°
» 6	»	CO_3Na_2	1 M.	I : 0,050 A. T : 20°
» 7	»	CO_3Na_2	1 M.	I : 0,100 A. T : 20°
» 8	»	CO_3Na_2	1 M.	I : 0,100 A. T : 20°.

La courbe n° 8 est relative à un sulfate de plomb que l'on a laissé séjourner 4 jours en contact avec la solution de CO_3Na_2 .

TABLEAU XVII

Réduction de SO_4Pb ayant séjourné 4 jours dans CO_3Na_2 M I : 0,100 A — T° : 20°								
Coulombs .	3	12	24	36	72	120	174	→
R ^t Far . .	0,25	0,38	0,37	0,33	0,27	0,24	0,23	→

2) Alors qu'une élévation de température favorisait la réaction intermédiaire des réductions indirectes dont le rendement était inférieur à 1, ici ce ne sera pas la réaction principale qui sera accélérée (action de NaOH sur SO_4Pb), mais la réaction parasite, et nous constatons un abaissement appréciable du rendement de réduction si nous opérons à 50° (tableaux 16 et 18, courbes 1 et 3).

TABLEAU XVIII

(Influence de la température)

Réduction SO_4Pb — Milieu CO_3Na_2 $\text{O},2 \text{ M}$ 1 : 0,050 A — T° : $50^\circ \pm 5^\circ$								
Coulombs .	3	18	36	72	90	99	120	153
Rt Far . .	0,67	0,78	0,86	0,90	0,86	0,81	0,70	0,57

Nous verrons dans le dernier chapitre qu'en réduisant le sulfate de plomb dans un mélange $\text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{NaOH}$ en solution diluée, nous parvenons à un rendement faradique de réduction très voisin de 1, tout en évitant la solubilisation partielle du plomb sous forme de plumbite de sodium.

— Une dernière expérience tend à prouver que la réduction du sulfate de plomb se fait par l'action des ions Na^+ quand nous opérons avec un sel de sodium comme électrolyte.

Après avoir constaté que le sulfate de plomb était totalement irréductible en milieu acide sulfurique, même très dilué, nous avons effectué un essai de réduction dans une solution de sulfate de sodium. Le rendement est bon au début, puis baisse très rapidement dès qu'une quantité notable d'acide sulfurique formé a diffusé vers la cathode et de ce fait, neutralise la soude dès sa formation.

B) RÉDUCTION DU CARBONATE DE PLOMB. — Pour montrer que le carbonate de plomb ne peut être qu'un intermédiaire parasite dans la réduction du sulfate de plomb en milieu CO_3Na_2 , nous allons rapidement étudier sa réduction, d'une part en milieu sodique pur, d'autre part dans des solutions à concentration variable de carbonate de sodium.

a) *Réduction en milieu CO_3Na_2 .* — La réduction s'effectue avec un rendement très médiocre et baisse si nous élevons la densité de courant (tableau 19).

Le rendement baisse également si nous augmentons la concentration en CO_3Na_2 de la solution électrolytique.

Dans ces expériences, nous sommes partis de 129 mg. de CO_3Pb , correspondant à 100 mg. Pb^{++} , et nécessitant théoriquement le passage de 93,4 coulombs pour la réduction.

TABLEAU XIX

Réduction de 129 mg. CO_3Pb en milieu CO_3Na_2 dilué — $T^\circ : 20^\circ$								
Coulombs . .	6	15	30	72	93	120	200	
$\text{CO}_3\text{Na}_2 : \text{M}$ $\text{I} : 0,050 \text{ A}$.	0,38	0,41	0,43	0,44	0,43	0,40	0,30	...
$\text{CO}_3\text{Na}_2 : \text{M}$ $\text{I} : 0,100 \text{ A}$.	0,16	0,18	0,23	0,29	0,28	0,27	0,22	...
$\text{CO}_3\text{Na}_2 : 0,2 \text{ M}$ $\text{I} : 0,100 \text{ A}$.	0,36	0,38	0,45	0,48	0,47	0,43	0,32	...

b) *Réduction en milieu NaOH.* — Si nous remplaçons la solution de carbonate de sodium par une solution de soude diluée, nous constatons immédiatement une amélioration du rendement de réduction.

C'est ainsi qu'en opérant avec de la soude normale, nous arrivons à la réduction complète avec un rendement faradique pratiquement égal à 1 (tableau 20).

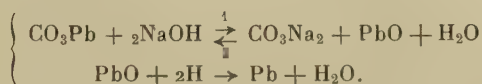
Abaissons maintenant la concentration de la soude à la valeur de 0,2 N, nous constatons une diminution de rendement considérable.

TABLEAU XX

Réduction de 129 mg. CO_3Pb . Milieu NaOH — $\text{I} : 0,100 \text{ A}$ — $T^\circ : 20^\circ$								
Coulombs . .	6	12	30	72	90	96	114	144
$\text{NaOH} : \text{N}$. .	1	1	1	1	0,99	0,96	terminé	
$\text{NaOH} : 0,2 \text{ N}$.	0,31	0,43	0,55	0,59	0,61	0,62	0,60	0,51 ..

Ces résultats s'expliquent facilement par les conclusions auxquelles nous avons abouti plus haut : la réduction du carbonate de plomb ainsi que du sulfate de plomb se fait, en milieu alcalin (ou de sel alcalin), par l'intermédiaire de PbO sous l'action de la base formée à la cathode : les ions CO_3^{--} tendent à reformer le carbonate de plomb insoluble, par action sur PbO.

Nous avons les réactions utiles suivantes :



Ainsi, en milieu NaOH concentré, l'action des ions CO_3^{--} est-elle pratiquement négligeable, la réaction pouvant évoluer dans le sens 1. Avec une soude diluée, au contraire, le carbonate de sodium formé peut avoir une action prépondérante, d'où la baisse de rendement constatée.

CHAPITRE III

STRUCTURE DES MÉTAUX RÉDUITS ÉLECTROLYTIQUEMENT

Dans ce chapitre, nous étudierons la structure des métaux obtenus à basse température, par réduction cathodique de divers composés.

Nous avons, en effet, observé qu'un oxyde — ou sel — se réduit en métal en conservant son apparence initiale (forme et volume) sans tomber en poussière (voir notamment les figures et clichés nos 3, 4 et 7).

De plus, cette réduction se fait de proche en proche et les deux formes sel ou oxyde et métal peuvent coexister sur le même cristal. Ainsi, puisqu'il n'y a pas contraction du cristal, nous pouvions penser qu'à la macrostructure analogue constatée, correspondait une microstructure semblable et, dans ce cas, la maille élémentaire du métal peut présenter des analogies avec celle du corps initial.

En somme, si la réduction s'opère par enlèvement de l'anion du sel envisagé sous l'action de l'hydrogène cathodique, son réseau cristallin présentera des « trous » aux emplacements précédemment occupés par l'anion (fig. 10).

Ceux-ci ne peuvent subsister que si les atomes du métal peuvent garder leur position initiale; le métal ne doit donc pas subir un recuit dès la température ordinaire. Ainsi, dans le cas du plomb par exemple, les essais ont été négatifs et le spectre de rayons X du

plomb réduit à partir d'oxydes ou de sels de ce métal est semblable en tous points à celui du métal ordinaire. Pour des métaux comme le zinc qui se recouvrent spontanément d'une couche d'oxyde au contact de l'air, les mesures perdent leur signification. Par contre, le phénomène peut être constaté d'une façon satisfaisante sur certains métaux écrouissables comme le cuivre (26) et l'argent. Nous opérons alors à la plus basse température possible (en refroidissant par de la glace) pour éviter le recuit spontané.

Les métaux réduits ont été examinés aux rayons X (diagrammes de poudres réalisés en rayonnement monochromatique $K\alpha$ du cuivre) dans des conditions semblables afin de pouvoir en comparer les spectres.

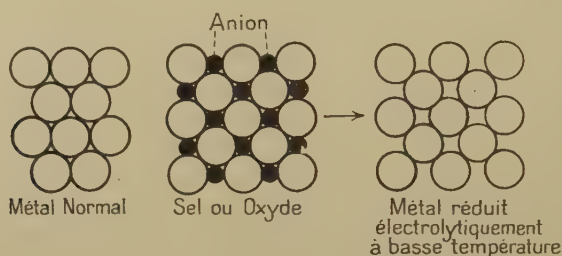


Fig. 10. — Structure de métaux réduits électrolytiquement.

Les raies normales du métal sont évidemment présentes sur ces spectres, cependant très largement étendues en direction du faisceau direct. Dans le cas du cuivre réduit à partir de CuO par exemple (fig. 11, cliché n° 3), nous pouvons en plus constater la permanence des raies caractéristiques de l'oxyde (cliché n° 1), bien que nous en ayons vérifié la complète réduction par analyse chimique. Par comparaison avec des clichés de mélanges synthétiques de cuivre et d'oxyde cuivrique purs, nous avons pu fixer approximativement à 10 o/o la teneur en oxyde des mélanges dont les spectres donnent des raies analogues à celles du cuivre obtenu par réduction électrolytique (fig. 11, clichés 2 et 3) (Voir planche hors texte face à la page 32).

Par recuit en tubes scellés sous vide à une température de 215° , le métal obtenu a un spectre semblable à celui du métal ordinaire (clichés 4 et 6) : les raies du cuivre ainsi recuit sont plus fines, indiquant non seulement un grossissement des cristaux, mais aussi le rétablissement du réseau normal du métal.

Notons d'ailleurs que le recuit se produit à température ordinaire, mais il demande un temps beaucoup plus long (de l'ordre de trois semaines) et si les raies caractéristiques de l'oxyde finissent par disparaître, les raies normales du métal restent floues et mal définies (cliché 5).

D'autre part, le produit qui avait une couleur brun rouge foncé dans le cas du cuivre éduit, gris noir dans le cas de l'argent, reprend sa couleur normale après recuit.

L'hypothèse suivant laquelle la réduction d'un composé métallique se fait par enlèvement de l'anion, expliquerait la faible réductibilité de substances uniquement réductibles par voie indirecte : seuls seraient directement arrachés du réseau cristallin, les anions simples de faibles dimensions : O^{--} , Cl^- , S^{--} , etc. Les anions complexes au contraire : SO_4^{--} , PO_4^{--} , etc., ne pourront être directement extraits par l'hydrogène et une réaction chimique intermédiaire sera nécessaire pour les libérer.

Le phénomène de réduction d'un composé solide est différent de celui qu'on peut observer par électrolyse d'un sel dissous. Dans ce cas, en effet, ce n'est qu'après réduction d'oxydes intermédiaires que se dépose le métal et l'empilement des atomes se fait conformément à celui du métal ordinaire, du moins quand la densité de courant n'est pas trop importante (fig. 11, cliché 6). De nombreux auteurs (29) (30) (31) ont cependant souligné le rôle de l'hydrogène et l'effet de la densité de courant sur des anomalies constatées dans le réseau des métaux électrolytiques ; ce phénomène serait dû en grande partie, d'après les résultats de la présente étude, à la réduction d'oxydes intermédiaires.

Une expérience complémentaire nous a d'ailleurs permis de confirmer l'hypothèse de la formation d'un stade intermédiaire oxygéné précédant le dépôt du métal.

Electrolysons un sel dissous à une concentration moyenne (moléculaire par exemple) à basse température ($3-4^\circ$), sous une grande densité de courant (10 amp./cm^2). Le courant est amené par une anode soluble (qui empêche la solution neutre de s'acidifier).

La cathode est un fil de platine très fin (diamètre : $0,02 \text{ mm.}$). Le métal s'y dépose avec une telle rapidité (en un dépôt très peu adhérent) que son réseau ne peut se réorganiser et son spectre de rayons X peut présenter des raies correspondant à la structure d'un oxyde.

Ainsi, en électrolysant une solution neutre de sulfate de cuivre à basse température, nous obtenons un métal pulvérulent brun rouge foncé qui, bien que pur à l'analyse chimique, présente les raies de l'oxyde cuivreux (fig. 11, clichés 7, 8, 9) (26).

Comme dans le cas précédent, ces raies disparaissent au cours d'un recuit sous vide (fig. 11, cliché 4) et le métal reprend sa couleur normale.

Ce polymorphisme des métaux constaté au cours d'une réduction cathodique ou d'un dépôt électrolytique sous grande densité de courant doit être un phénomène très général ; malheureusement, nous n'avons pu obtenir de clichés de rayons X pour d'autres métaux en

raison de l'instabilité des formes réduites. Nous avons cependant pu faire les observations suivantes :

La couleur du métal réduit ou déposé, très foncée au début, après un temps variant avec la température et le corps envisagé (de l'ordre de 10 minutes pour l'argent et de 1 heure pour le fer, à 20°) présente de petites plages de couleur beaucoup plus claire qui vont en s'élargissant et finissent par gagner tout le métal réduit. Nous aurions donc deux formes du métal dont seule la seconde serait stable. Par analogie avec les résultats fournis par le cuivre, la première forme « conserverait un souvenir » de la structure de l'oxyde alors que la seconde aurait la structure du métal pur.

CHAPITRE IV

QUELQUES APPLICATIONS PRATIQUES DE RÉDUCTIONS ÉLECTROLYTIQUES

Les réductions électrolytiques de composés insolubles minéraux peuvent avoir les applications suivantes :

- 1) Elaboration du métal à partir de ses composés.
- 2) Propriété du métal réduit.
- 3) Mise en liberté de l'anion d'un sel insoluble.
- 4) Dépolarisation de la cathode d'une pile.

Le quatrième point a fait l'objet de nombreuses études ; les applications données dans ce chapitre se rapporteront uniquement aux trois premiers.

1) **Elaboration du métal à partir de ses composés.** — Cette méthode peut présenter de l'intérêt si l'on dispose d'un minerai facilement réductible et suffisamment riche en métal. Elle a déjà été utilisée pour préparer le plomb à partir de galène (7). Nous avons vu dans un chapitre précédent, que l'anglésite naturelle pouvait de même conduire au plomb avec un excellent rendement (tableau 15).

A) **RÉGÉNÉRATION DES PLAQUES SULFATÉES D'ACCUMULATEURS AU PLOMB** (32). — En vue de régénérer les plaques sulfatées, nous avons mis en application les procédés de réduction du sulfate de plomb. La désulfatation en milieu chlorhydrique donne de très bons résultats, mais d'une part le rendement de réduction est médiocre (0,35 environ), et d'autre part, le dégagement anodique de chlore rend cette opération très désagréable et entraîne une consommation d'acide

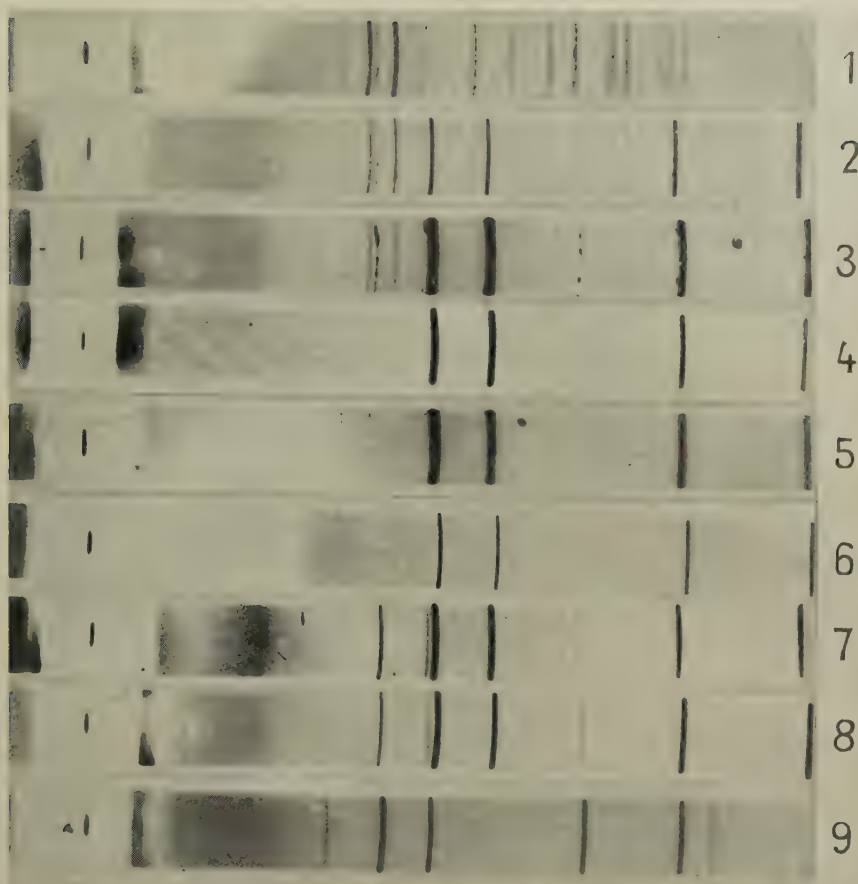


Fig. 11. — Spectres de rayons X de quelques échantillons (diagrammes réalisés en rayonnement monochromatique $K\alpha$ du cuivre; poses identiques).

- 1) Oxyde cuivrique CuO pur.
- 2) Mélange synthétique de $Cu + 10\ 0/0\ CuO$ purs.
- 3) CuO réduit cathodiquement en cuivre.
- 4) Cuivre réduit (échantillons 3 et 7) recuit sous vide à 215° .
- 5) Cuivre réduit (échantillon 3) conservé 3 semaines à température ordinaire.
- 6) Cuivre pur et Cu électrolytique ordinaire ($0,5\ amp./cm^2$).
- 7) Cuivre déposé électrolytiquement sous $10\ amp./cm^2$.
- 8) Mélange synthétique $Cu + 10\ 0/0\ Cu_2O$ purs.
- 9) Oxyde cuivreux Cu_2O pur.

chlorhydrique onéreuse; c'est pourquoi nous avons orienté nos recherches vers la désulfatation en milieu basique.

Nous avons vu, dans un chapitre précédent, que la réduction du sulfate de plomb s'effectuait avec un excellent rendement en milieu sodique. Malheureusement le plomb est un peu soluble dans la soude et à la réduction du solide s'ajoute un dépôt électrolytique de plomb non adhérent.

Le carbonate de sodium, au contraire, permet une réduction sans mise en solution de plomb. Le rendement de réduction est par contre plus faible, et d'autant plus faible avons-nous vu que le carbonate de sodium était plus concentré.

Pour ne pas opérer dans une solution trop peu conductrice du courant, et pour augmenter le rendement, nous avons utilisé une solution de carbonate de sodium M/5 à laquelle nous avons ajouté un volume égal de soude N/10. Dans ces conditions, le plomb ne passe pas en solution et le rendement de réduction est considérablement amélioré comme le montrent les résultats du tableau 21.

Ces résultats que l'on pourra comparer à ceux du tableau 16, sont relatifs à la même quantité de plomb réduit — soit 100 mg. nécessitant théoriquement le passage de 93,4 coulombs.

TABLEAU XXI

Réduction de SO_4Pb . Milieu : CO_3Na_2 : 0,2 M + NaOH : 0,1 N — 1 : 0,050 A								
Coulombs .	3	12	27	45	75	90	96	99
R ^t Far .	0,95	0,97	0,98	0,99	0,99	0,985	0,94	0,91

Rendement de l'opération — La désulfatation s'opère avec un bon rendement, pratiquement égal à celui obtenu lors de la réduction du sulfate pur, et le dégagement d'hydrogène ne se manifeste qu'en fin d'opération. Toutefois, comme les plaques sont inégalement sulfatées, nous continuons l'opération pendant une durée environ double du temps théorique.

Efficacité de la désulfatation. — Si les plaques sulfatées étaient en bon état physique (les plaques cassées ou désagrégées sont irréparables), elles présentent après désulfatation l'aspect de plaques neuves. La figure 12 nous montre l'aspect d'un fragment de plaque négative très sulfatée au cours de sa réduction. Une cassure de la plaque

montre que la réduction est totale, même au cœur des parties les plus sulfatées.

Un examen comparé de la charge de deux plaques négatives identiques, l'une sulfatée, l'autre régénérée, est concluant.

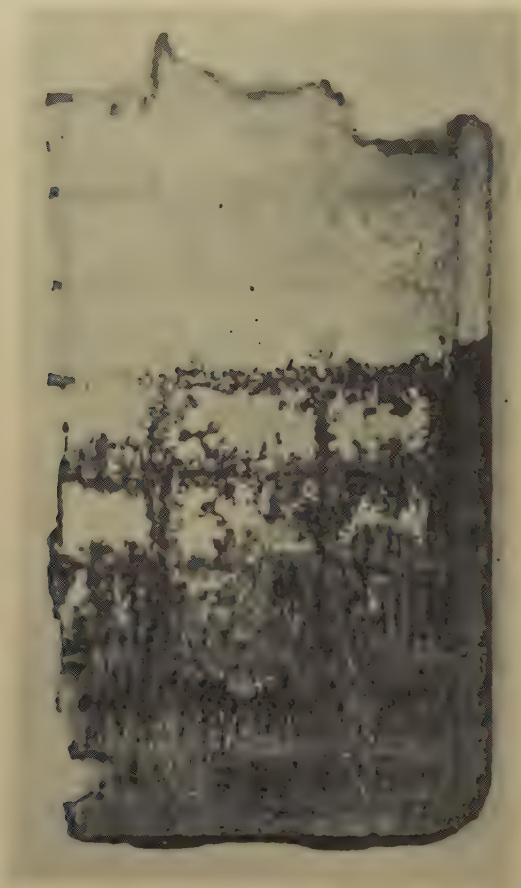


Fig. 12. — Cliché d'un fragment de plaque négative sulfatée en cours de désulfatation.

Chargeons de façon identique, en regard d'une même plaque positive, chacune de ces plaques et faisons leur débiter le même courant : alors que l'intensité fournie par la première plaque tombe rapidement au $1/10$ de la valeur initiale, l'intensité débitée par la seconde

reste remarquablement constante : sa charge est comparable, sinon supérieure à celle d'une plaque neuve. Il en est de même pour la différence de potentiel prise aux bornes en circuit ouvert : elle passe de 2,1 volts à 1,6 volt pour la première plaque alors qu'elle ne passe que de 2,2 volts à 2,05 volts après trois heures de décharge pour la seconde.

B) RÉCUPÉRATION DU PLOMB DE PLAQUES INUTILISABLES ET DE BOUES DE FOND DE BACS D'ACCUMULATEURS (32). — Suivant le même principe, il est possible de récupérer tous les déchets de plomb : débris de plaques et boues sulfatées, par une simple réduction électrolytique, en milieu alcalin : carbonate de sodium M/2 plus soude N/10 par exemple. La mousse de plomb obtenue peut être fondue en lingots par la suite.

Une telle opération permet d'éviter les traitements thermiques toujours onéreux quand il s'agit de réduire du sulfate de plomb.

Le rendement électrique de l'opération ainsi que le rendement en plomb récupéré sont de l'ordre de 95 o/o.

2) Propriétés du métal réduit électrolytiquement. — Les métaux réduits sont très poreux du fait qu'après réduction, ils conservent sensiblement le volume du corps initial. Nous pouvons d'autre part, les obtenir sous un état très pulvérulent en partant de corps finement broyés.

Nous citerons deux applications :

A) FABRICATION DE PLAQUES D'ACCUMULATEURS AU PLOMB A GRANDE CAPACITÉ (33). — Des essais de charge effectués sur des plaques sulfatées régénérées suivant la méthode vue plus haut, ont montré que, d'une manière générale, et à condition qu'elles soient en bon état, leur capacité était au moins égale à celle de plaques neuves, et dans de nombreux cas, supérieure de 10 à 20 o/o. Ainsi le fait d'avoir subi une sulfatation, même poussée, ne nuit pas, et même améliore, dans une certaine mesure, la qualité de plaques d'accumulateurs.

Nous avons trouvé une application de ce phénomène dans la préparation des plaques d'accumulateurs au plomb, volontairement sulfatées puis retransformées en plomb pur par désulfatation en bain basique.

Sachant que 14,6 g. de plomb correspondent à 15,75 g. de litharge et à 21,4 g. de sulfate de plomb, nous avons pour cela emporté de petites grilles (6 × 5 cm.) avec les mélanges suivants :

1) 100 o/o PbO	— soit 15,75 g. PbO
2) 75 o/o PbO + 25 o/o SO ₄ Pb	11,81 g. PbO + 5,35 g. SO ₄ Pb
3) 50 o/o PbO + 50 o/o SO ₄ Pb	7,87 g. PbO + 10,70 g. SO ₄ Pb
4) 25 o/o PbO + 75 o/o SO ₄ Pb	3,94 g. PbO + 16,05 g. SO ₄ Pb.

Ces mélanges sont calculés de façon à ce qu'après réduction, le poids de plomb pur soit le même dans tous les cas, soit 14,6 g. par plaque.

Ces mélanges finement broyés et mélangés servent à former une pâte consistante par l'adjonction de 10 o/o de solution aqueuse de divers produits : eau pure, acide sulfurique N, glycérine à 2 o/o, acétate d'ammonium à 2 o/o (solubilise en partie SO_4Pb) et de la soude N/20.

C'est avec la soude N/20 que l'ensemble des mélanges fournit les pâtes qui font le mieux prise après séchage à l'air. La présence de sulfate de plomb favorise nettement la prise et remplace avantageusement les différentes charges inertes qu'emploient certains constructeurs (sulfate de baryum, pierre ponce, etc.).

Une fois empâtées, les plaques sont soumises à une désulfatation réductrice sous 0,5 ampère jusqu'à ce qu'elles soient amenées à l'état de plomb pur.

L'électrolyse est alors continuée successivement dans de l'eau pure pour le lavage, dans de l'acide sulfurique 4 N puis 10 N où les plaques négatives acquièrent leur charge totale.

Une fois chargées, ces plaques sont déchargées en les faisant débiter sur un rhéostat, en regard d'une plaque positive de grande capacité.

Nous opérons cette décharge sous une intensité constante de 0,1 ampère, jusqu'à ce que la différence de potentiel aux bornes tombe à 1,85 volt. Après plusieurs charges et décharges successives la capacité des plaques négatives formées à partir des divers mélanges garde une valeur constante.

Nous notons, en même temps que la durée de décharge, la tension aux bornes des plaques en circuit ouvert et en circuit fermé, soit V_0 et V_F .

Dans le tableau 22, nous indiquons les tensions en début et en fin de décharge. Par $N^{\text{ième}}$ charge, nous entendons la charge à partir de laquelle la capacité de la plaque reste constante.

— *Décharges comparées des différentes plaques négatives.* — Portons en ordonnées la capacité des plaques après N décharges en fonction du pourcentage de sulfate de plomb introduit dans les plaques (fig. 13).

Nous figurons par une flèche les capacités extrêmes entre la 1^{re} et la $N^{\text{ième}}$ charge (la $N^{\text{ième}}$ charge étant représentée par la pointe de la flèche). Nous constatons que les points figuratifs s'alignent très sensiblement sur une droite.

Intérêt de cette méthode.

1) Possibilité d'accroître la capacité d'une batterie d'accumulateurs pour un poids de plomb ou, ce qui revient au même, diminuer le poids de plomb pour une batterie de capacité donnée.

TABLEAU XXII

Substance d'empâtage	Nombre de charges	Temps de décharge (heures)	Capacité (Amp./ heure)	V ₀	V ₀	V _F	V _F
				début	fin	début	fin
PbO pur	1	10	1,00	2,32	1,90	2,28	1,85
	2	11	1,10	2,31	1,89	2,26	1,84
	n=5	12 h. 10	1,22	2,32	1,89	2,27	1,84
25 o/o SO ₄ Pb	1	14 h. 15	1,425	2,32	1,88	2,26	1,85
	2	15	1,50	2,33	1,89	2,27	1,85
	n=4	15 h. 15	1,525	2,34	1,87	2,28	1,84
50 o/o SO ₄ Pb	1	17 h. 30	1,75	2,33	1,88	2,25	1,84
	2	17 h. 35	1,76	2,33	1,89	2,26	
	n=3	17 h. 35	1,76	2,32	1,90	2,25	1,85
75 o/o SO ₄ Pb	1	23 h. 45	2,375	2,32	1,89	2,28	1,84
	2	22	2,20	2,35	1,90	2,28	1,85
	n=6	20 h. 48	2,08	2,33	1,90	2,27	1,85

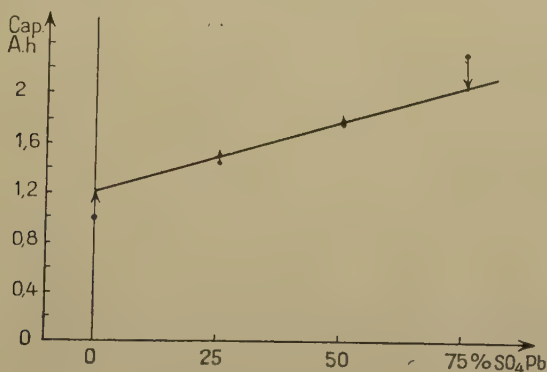


Fig. 13. — Capacité de plaques négatives en fonction de leur teneur en sulfate de plomb.

2) Possibilité d'obtenir des batteries dont la capacité est au maximum dès la première charge.

3) Les plaques ainsi préparées sont très poreuses, et de ce fait, il est possible de leur faire débiter une grande intensité, résultat très intéressant pour les batteries de démarrage par exemple.

Explication du phénomène. — Le plomb réduit par arrachement de l'anion SO_4^- à l'état solide, conserve très sensiblement le même volume que le sulfate dont nous étions partis, et de ce fait le plomb obtenu est très poreux ⁽¹⁾. Sa surface active, en contact avec l'électrolyte, est très grande ce qui lui confère des qualités exceptionnelles du point de vue capacité électrique et possibilité de fournir une grande quantité de courant instantanée.

Le degré de porosité d'un corps, connaissant sa densité vraie D et sa densité apparente d , s'exprime par :

$$P = \frac{D - d}{D}.$$

La densité apparente d'un corps réduit qui garde le volume de la substance de base, sera en première approximation égale à celle de cette substance. Ainsi la densité vraie du plomb est 11,4, celle de la litharge : 9,5, et celle du sulfate de plomb : 6,2.

Suivant que l'on parte de litharge ou de sulfate de plomb, le degré de porosité du plomb réduit sera environ :

$$P = \frac{11,4 - 9,5}{11,4} = 0,167 \quad \text{ou} \quad \frac{11,4 - 6,2}{11,4} = 0,455.$$

Nous pouvons exprimer la porosité des plaques empâtées avec les divers mélanges, en connaissant la densité de ces derniers.

Un mélange comportant :

$$a \text{ o/o de PbO de densité } d_1 = 9,5$$

et :

$$b \text{ o/o de SO}_4\text{Pb de densité } d_2 = 6,2$$

aura une densité :

$$d = \frac{\frac{a+b}{\frac{a}{d_1} + \frac{b}{d_2}}} \times 100 = \frac{100d_1 d_2}{ad_2 + bd_1}.$$

Voici, groupées sous forme de tableau, les densités (d), porosités (P), capacités à la première charge (Q_1) des différentes plaques, et les valeurs du rapport Q_1/P pour les différents mélanges :

(1) Au cours des premières charges il doit cependant se produire une légère contraction qui tend vers une valeur-limite, parallèlement à la diminution de capacité constatée par de hautes teneurs en sulfate de plomb.

TABLEAU XXIII

Composition des mélanges	<i>d</i>	P	$\frac{Q_1}{\text{Amp./heures}}$	$\frac{Q_1}{P}$
PbO pur	9,5	0,167	1,00	5,9
75 o/o PbO + 25 o/o SO ₄ Pb.	8,4	0,263	1,425	5,5
50 o/o PbO + 50 o/o SO ₄ Pb.	7,5	0,342	1,75	5,2
25 o/o PbO + 75 o/o SO ₄ Pb.	6,8	0,404	2,375	5,9

La constance du rapport Q_1/P montre clairement la liaison qui existe entre la porosité d'une plaque et sa capacité.

N. B. — Pour augmenter la porosité des plaques, nous aurions pu évidemment faire appel à d'autres sels que le sulfate de plomb, mais il se trouve qu'il soit l'un des sels de plomb courants qui aient la plus faible densité. Il fournit donc, après réduction, les plaques les plus poreuses. D'autre part, ce sel est très insoluble et la facilité avec laquelle il fait prise pour donner une pâte dure peu friable à l'eau, le rend particulièrement apte à servir de matière première à l'empâtage des plaques d'accumulateurs.

B) PROPRIÉTÉS CATALYTIQUES DES MÉTAUX RÉDUITS ÉLECTROLYTIQUEMENT. — La porosité des métaux réduits à froid rend ces derniers susceptibles de propriétés catalytiques intéressantes. Une étude, même sommaire, des divers métaux étudiés dépasserait le cadre de nos recherches. Nous citerons simplement l'action catalytique du fer sur la décomposition de l'oxyde de carbone à haute température, d'après les recherches de M. Fleureau au Laboratoire de Chimie de l'Ecole des Mines (34).



L'oxyde de carbone chauffé jusqu'à 1200° en l'absence de catalyseur ne se décompose pas. Par contre, la présence de fer, nickel ou cobalt, même en très faible quantité (1/10 de milligramme) mais seulement à l'état métallique, catalyse cette décomposition.

L'appareil utilisé (35) (36), permet d'enfermer et de faire circuler une quantité connue de gaz sur le catalyseur. Le gaz carbonique formé est absorbé sur de la potasse. L'évolution de la réaction est suivie par la mesure de la pression du gaz résiduel. Nous avons toujours opéré dans les mêmes conditions : loi de chauffe linéaire, 250° à l'heure; même quantité de fer, 10 mg.

Les catalyseurs ont été préparés par réduction par l'hydrogène d'oxyde de fer Fe₂O₃, à différentes températures depuis 1200° jusqu'à 275° où l'on obtient du fer pyrophorique.

La comparaison des courbes 2, 3 et 4 montre que la décomposition de CO est d'autant plus rapide que le catalyseur a été préparé à plus

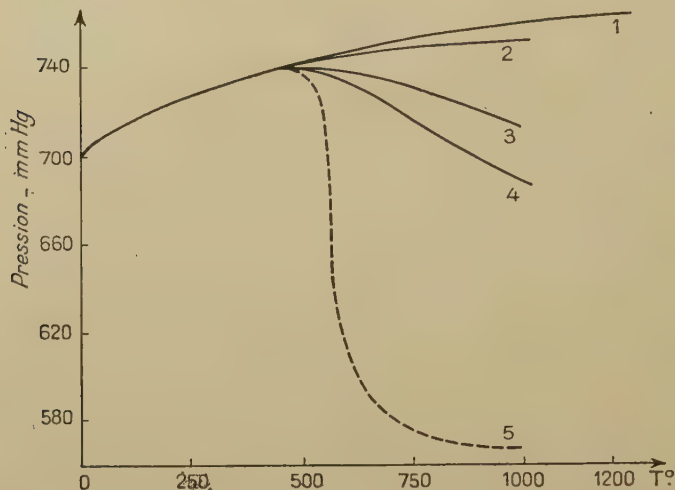


Fig. 14. — Dilatation de CO (sans décomposition) (1); dilatation de CO (avec décomposition) en présence de fer réduit à 1200° (2), 1000° (3), 275° « pyrophorique » (4) et de fer réduit électrolytiquement (5).

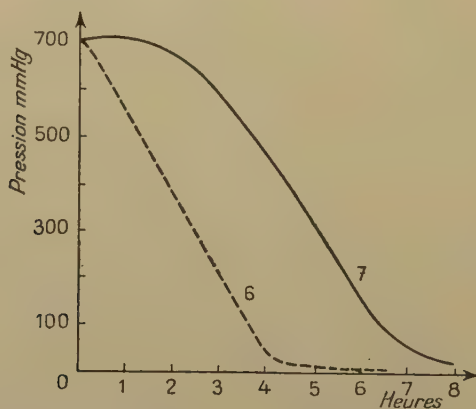


Fig. 15. — Décomposition isotherme de CO à 500° sur le fer réduit électrolytiquement (6); sur le fer réduit à 1000° (7).

basse température. Toutefois, les différences de vitesse de réaction sont faibles.

C'est à la suite de ces résultats que nous avons utilisé le fer réduit

obtenu par voie électrolytique à la température ordinaire dans une solution diluée de soude.

Ce fer, utilisé comme catalyseur, provoque, entre 450° et 600°, une décomposition beaucoup plus rapide (courbe 5) que le fer obtenu habituellement par voie thermique, même pyrophorique. Elle ne commence, en effet, qu'à 450° comme dans les autres cas et au-delà de 600°, la vitesse de la réaction est également comparable à celle des autres essais.

En opérant à une température constante (500°), la décomposition est immédiate et pratiquement totale après 4 heures (courbe 6), alors

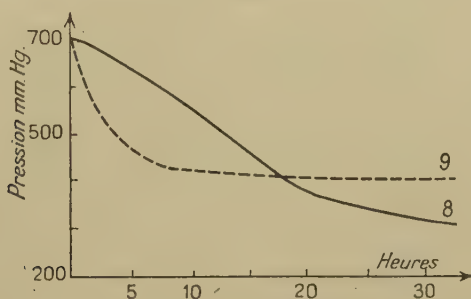


Fig. 16. — Décomposition isotherme de CO à 745° sur le fer réduit électrolytiquement (9) ; sur le fer réduit à 1000° (8).

qu'avec le fer réduit par voie normale, la décomposition est beaucoup plus lente et est précédée d'une longue période d'induction (courbe 7).

A température constante supérieure à 600°, par exemple 745°, la vitesse de décomposition diminue et le fer réduit électrolytiquement perd peu à peu ses propriétés, à tel point qu'après 6 heures la réaction devient même plus lente qu'avec le fer réduit à 1000° (courbes 8 et 9).

Le fer réduit électrolytiquement à basse température apparaît donc comme un catalyseur remarquable à condition de limiter son emploi à 600° environ. Nous expliquons la perte de ses propriétés catalytiques à haute température par un phénomène de frittage d'autant plus marqué que le fer était initialement sous un état plus divisé. Ce fait avait déjà été constaté par Sauerwald à 580° pour la poudre de fer obtenue par réduction thermique dans l'hydrogène (37).

En outre, le fer préparé électrolytiquement par réduction à basse température est peu oxydable à l'air, donc d'un emploi plus facile.

3) Mise en liberté de l'anion d'un sel insoluble. — Le procédé peut présenter de l'intérêt lorsqu'on dispose d'un composé naturel facile-

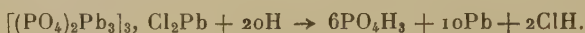
ment réductible par l'hydrogène électrolytique, ou encore quand il est possible de préparer facilement un composé réductible à partir d'une substance naturelle ou peu coûteuse.

C'est cette dernière méthode que nous emploierons pour solubiliser les ions PO_4^{--} de phosphates tricalciques naturels, par l'intermédiaire du chlorophosphate de plomb $[(\text{PO}_4)_2\text{Pb}_3]_3$, Cl_2Pb .

MM. Jolibois et Chaudron (38) ont montré que le chlorophosphate de plomb pouvait être très aisément préparé par agitation de quantités stœchiométriques de phosphate tricalcique et de chlorure de plomb dans de petites quantités d'eau acidulée à l'acide chlorhydrique à température ordinaire.

Des études ultérieures (35) (39) ont montré que ce composé était très facilement réductible par l'hydrogène à température relativement basse (300°).

La réaction de réduction électrolytique globale peut se résumer par l'équation suivante :

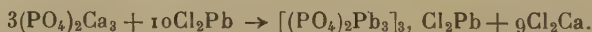


Le plomb est récupéré sous forme de mousse d'où il est aisé de le faire repasser à l'état de chlorure sous l'action du chlore anodique dégagé au cours de la réaction (la réduction se fait en milieu ClH ou $\text{ClH} + \text{ClK}$). Quant à l'acide phosphorique, il peut être isolé par distillation ou par cristallisation sous forme de phosphate de potassium soluble suivant que la réduction a été menée en milieu acide pur ou chlorure de potassium acidifié.

Toutes les opérations se passent à température ordinaire et la seule énergie requise est fournie par le courant électrique, qui est utilisé avec un excellent rendement.

A) PRÉPARATION DU CHLOROPHOSPHATE DE PLOMB. — Les conditions optima de formation de ce produit ne sont pas décrites dans la littérature chimique (38); nous en avons donc entrepris l'étude, d'abord avec des produits purs; pour délimiter le problème, puis avec des produits naturels.

1) A partir de produits purs. — L'équation de réaction s'écrit :



Pour préparer 100 g. de chlorophosphate de plomb, nous devons partir de 34,32 g. de phosphate tricalcique, 102,60 g. de chlorure de plomb, et il doit passer 36,83 g. de chlorure de calcium en solution si la réaction est complète. Seul, le chlorure de calcium est d'ailleurs soluble dans cette réaction.

Nous agitons les produits en présence d'exactly 500 cm³ d'eau (acidulée ou non), dans une fiole Borel garnie de billes de verre.

L'évolution de la réaction est suivie en effectuant des prises de 5 cm³ de la solution aqueuse après décantation de quelques minutes.

Sur ces prises d'essai, nous effectuons les dosages suivants :

Pb++ passé en solution : par le chromate de plomb
 PO_4^{--} » : par colorimétrie
 Ca++ » : par l'oxalate de calcium

et nous rapportons à 500 cm³ en ayant soin de tenir compte des produits solubles prélevés au cours des prises précédentes.

Sachant que 100 g. de chlorophosphate de plomb correspondent à la mise en solution de 36,83 g. de chlorure de calcium ou 18,60 g. de CaO, le pourcentage de chlorophosphate formé s'exprimera par :

$$\frac{P \times 100 \times 100}{18,6} \text{ o/o.}$$

Si P est le poids de chaux dosée dans la prise de 5 cm³.

Dans les essais qui suivent, nous étudierons l'effet de la calcination du phosphate tricalcique et celui du pH de la solution. Nous chercherons à nous placer dans les conditions optima, à savoir :

— Réaction complète : maximum de calcium en solution,
 minimum de plomb et de phosphore en

solution.

— Réaction rapide : elle sera considérée comme terminée quand la quantité des produits dosés n'aura pas varié dans deux essais faits à 24 heures l'un de l'autre.

Nous avons effectué quatre séries d'expériences, les résultats complets en sont indiqués dans les tableaux 24, 25, 26 et 27.

Nous notons les pourcentages de calcium et de phosphore (exprimés en CaO et P₂O₅) passés en solution ; pour le plomb nous n'indiquons que des évaluations désignées par des lettres :

A = appréciable F = faible
 T = traces insignifiantes N = nul

TABLEAU XXIV

(PO ₄) ₂ Ca ₃ calciné. Milieu : eau pure pH en fin d'agitation : 4,8			
Temps d'agitation (heures)	Pb passé en solution	o/o CaO total passé en solution	o/o P ₂ O ₅ total passé en solution
2	A	51,0	0
4	A	57,5	0
6	F	58,3	0
24	F	58,4	0
96	F	59,0	0
120	F	59,5	0
200	F	59,9	0
1 200	F	59,9	0

TABLEAU XXV

(PO ₄) ₂ Ca ₃ non calciné — Milieu ClH : 0,05 N pH en fin d'opération : 3			
Temps d'agitation (heures)	Pb en solution	o/o CaO en solution	o/o P ₂ O ₅ en solution
1	F	79,6	0,2
2 1/2	T	82	traces
5	N	84,4	0
8	N	86	0
24	N	86,2	0
48	N	87,6	0
96	N	87,6	0
168	N	87,6	0

TABLEAU XXVI

TABLEAU XXVII

(PO ₄) ₂ Ca ₃ calciné. Milieu ClH : 0,15 N pH en fin d'agitation : 1,5				(PO ₄) ₂ Ca ₃ non calciné. Milieu ClH : 0,3 N pH en fin d'agitation : 1,0			
Temps d'agi- tation (heures)	Pb en solution	o/o CaO en solution	o/o P ₂ O ₅ en solution	Temps d'agi- tation (heures)	Pb en solution	o/o CaO en solution	o/o P ₂ O ₅ en solution
1	T	22,3	19,1	1/2	N	41,5	20,0
4	N	28,5	21,6	1	N	51,0	22,8
7	N	42,0	20,4	2	N	65,4	20,4
16	N	56,2	12,2	4	N	89,9	19,9
20	N	62,8	8,1	8	N	92,9	14,4
50	N	89,7	4,1	24	N	93,8	14,0
96	N	91,6	2,8	48	N	95,0	13,8
120	N	95,0	2,0	72	N	95,1	12,6
168	N	95,1	1,8	96	N	95,4	12,2
216	N	95,4	1,8	168	N	95,5	11,8
				216	N	95,5	11,8

De ces résultats, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1) La calcination du phosphate de calcium ralentit considérablement la vitesse de réaction (tableaux 24, 26). La calcination n'est donc pas une opération intéressante.

2) Une certaine concentration en acide chlorhydrique est nécessaire pour aboutir à un rendement intéressant de la réaction. Une trop

grande quantité de cet acide est cependant nuisible. Elle ralentit la réaction et solubilise une partie de l'acide phosphorique.

Pour relier ces différents phénomènes, nous proposons les explications suivantes : bien que les substances en présence soient insolubles, à la température ordinaire, la réaction ne peut se passer entre solides, mais entre ions, même en très faible partie solubilisés. Ainsi, la calcination du phosphate diminue sa solubilisation — la présence d'acide chlorhydrique diminue la solubilité du chlorure de plomb — ces deux causes ralentissent les réactions.

Dans l'eau pure, le pH de la solution (4,8) ne permet pas l'ionisation de la première acidité de l'ion PO_4^{--} , la réaction est limitée au-dessous des deux tiers de la réaction complète.

Les quantités de plomb et d'ions phosphoriques passés en solution, passent par un maximum dans les premières heures d'agitation, pour décroître régulièrement en même temps que se forme le chlorophosphate. L'acide chlorhydrique apparaît donc indispensable uniquement dans la mesure où il permet d'abaisser le pH de la solution en dessous de la première acidité de l'acide phosphorique ($pK_1 = 2,2$). Notons que par adjonction de 5 cm³ de ClH dans l'essai effectué en milieu eau pure, la formation de chlorophosphate limitée à 60 o/o monte rapidement à 95 o/o. Quand nous opérerons sur des produits naturels, l'acide chlorhydrique servira d'autre part à solubiliser de nombreuses impuretés (CO_3Ca , Fe , Al , etc.).

Deux expériences complémentaires nous ont montré que l'eau, même bouillante, ne décomposait pas le chlorophosphate de plomb et qu'à divers pH (entre 1 et 8), le chlorure de calcium ne réagissait pas sur lui pour donner une réaction d'équilibre.

2) *Préparation du chlorophosphate à partir de phosphates naturels.* — Le phosphate naturel dont nous disposons (fluapatite du Maroc) a la composition suivante :

P_2O_5	=	33,7	o/o
CaO	=	54	»
Fe_2O_3	=	0,21	»
Al_2O_3	=	0,07	»
MgO	=	0,65	»
F	=	3,48	»
CO_2	=	3,0	»
H_2O	=	3,74	»
		98,85	o/o

et des traces de :

SiO_2 — Cr — Ti — Cu — Zn — V — Ba .

décelées par spectrographie.

Ce minéral contient un excès de calcium par rapport au phosphore,

aussi un simple dosage du calcium passé en solution ne nous permettra-t-il pas de suivre la formation du chlorophosphate.

Dans chaque série d'expériences, nous ferons deux essais parallèles menés dans des conditions identiques : mêmes réactifs, temps d'agitation égaux, etc., mais seul l'un d'eux comportera du chlorure de plomb. Sur chaque essai, nous doserons CaO et P_2O_5 passés en solution. Il sera alors aisé de déterminer la quantité de chaux passée en solution sous l'effet du chlorure de plomb, et par là de calculer la proportion de chlorophosphate formé. De plus, nous tiendrons compte de la quantité de CaO qui passe en solution en même temps que P_2O_5 (1 g. P_2O_5 correspond à 1,184 g. de CaO) et qui doit être retranché de la chaux totale dosée.

Dans ces essais, nous partons de 10 g. de phosphate naturel (correspondant à 7,33 g. de phosphate pur, par rapport au phosphore), auquel nous ajouterons suivant le cas, la quantité stœchiométrique de chlorure de plomb, soit 21,9 g.

Cette quantité de chlorure de plomb doit, théoriquement, libérer 3,97 g. CaO .

Aussi, lorsque nous trouverons qu'un poids P de chaux a été mis en solution sous l'action du chlorure de plomb, le rendement de formation du chlorophosphate sera-t-il de :

$$\text{Rt chlorophosphate} = \frac{\text{P} \times 100}{3,97} \text{ o/o.}$$

Nous avons fait quatre séries d'expériences en agitant les solides, successivement dans 200 cm³ des liquides suivants : eau pure — ClH 0,05 N — 0,10 N et 0,15 N, en notant chaque fois le pH en fin d'agitation. Dans aucun cas nous n'avons employé de phosphates calcinés.

TABLEAU XXVIII

TABLEAU XXIX

Milieu : H_2O pure pH en fin d'agitation : 4,3				Milieu : ClH : 0,05 N pH en fin d'agitation : 3,85			
Temps d'agitation (heures)	Pb en solution	o/o P_2O_5 en solution	o/o Chlor.-phosphate formé	Temps d'agitation (heures)	Pb en solution	o/o P_2O_5 en solution	o/o Chloro-phosphates formé
1	A	traces	3,0	1 1/2	F	traces	41,4
3	F	»	5,0	7	F	»	45,5
8	F	»	6,1	24	T	»	51,6
24	F	»	9,1	43	T	»	53
48	F	»	10,9	120	T	»	54,7
120	F	»	13,1	192	T	»	55,6
500	F	»	17,2				

TABLEAU XXX

TABLEAU XXXI

Milieu ClH : 0,10 N pH en fin d'agitation : 2,2				Milieu ClH : 0,15 N pH en fin d'agitation			
Temps d'agitation (heures)	Pb en solution	o/o P_2O_5 en solution	o/o Chlorophosphate formé	Temps d'agitation (heures)	Pb en solution	o/o P_2O_5 en solution	o/o Chlorophosphate formé
1	T	1,1	82,5	1 1/2	T	6,62	86
4	T	1,03	97,9	7 1/2	N	4,27	92,1
24	T	1,02	98,5	24	N	4,24	96
48	N	0,98	98,6	72	N	3,74	97,3

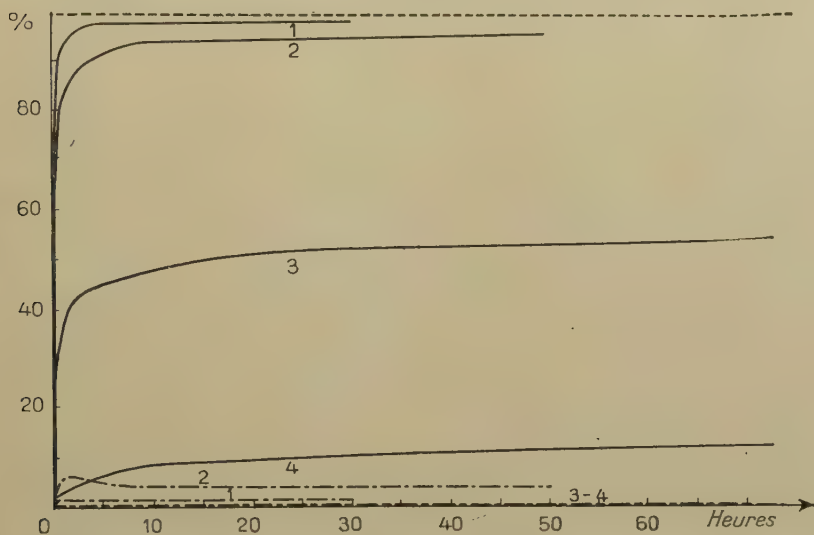


Fig. 17. — Formation de chlorophosphate de plomb à partir de phosphates naturels.

Courbe 1 : milieu ClH : 0,10 N. pH : 2,2
 » 2 » ClH : 0,15 N. pH : 1,7
 » 3 » ClH : 0,05 N. pH : 3,85
 » 4 » eau pure. pH : 4,3.

En traits pleins : o/o chlorophosphate formé. En pointillés : o/o P_2O_5 en solution.

Nous aboutissons aux mêmes conclusions que dans les essais effectués avec un phosphate pur, avec réactions plus rapides et ren-

dements supérieurs cependant. La nécessité d'opérer à un pH convenable est particulièrement nette, tant pour le rendement élevé de la préparation que pour éviter le passage d'éléments précieux ($P - Pb$) en solution.

Aussi, la meilleure méthode de préparation du chlorophosphate de plomb, nous paraît-elle être de commencer l'agitation du phosphate et du chlorure de plomb dans une eau faiblement acidulée, puis d'ajouter de l'acide chlorhydrique par faibles quantités jusqu'à obtention d'un pH voisin de 2,2, valeur qui paraît optima.

B) DOSAGE DU PRODUIT OBTENU. ELIMINATION DES IMPURETÉS. — Le produit préparé en milieu $ClH : 0,10 N$ titre environ 96 o/o de chlorophosphate de plomb, le reste est constitué par des impuretés insolubles du phosphate naturel. En particulier, la moitié du fluor environ (1,65 o/o contre 3,48 o/o) subsiste, certainement sous forme de fluorure de calcium. La majeure partie de ces impuretés a cependant pu être éliminée dans la solution chlorhydrique.

A cet effet, nous avons comparé les spectres d'émission dans l'arc électrique :

- du phosphate d'origine,
- du chlorophosphate de plomb obtenu,
- de l'extrait sec de la solution chlorhydrique.

D'une manière générale, nous constatons que tous les éléments étrangers sont en beaucoup plus faible quantité dans le chlorophosphate que dans le phosphate naturel ; par contre, ces éléments apparaissent sous une forme concentrée dans l'extrait sec de la solution chlorhydrique. En particulier Mg , Cr , Zn , V , Ba ont pratiquement disparu du chlorophosphate et Fe , Al , Si et Ca ne s'y retrouvent qu'en proportions minimales. Parallèlement, nous avons vu, dans le tableau 30, que le plomb et le phosphore étaient pratiquement absents de la solution chlorhydrique, ce que confirme du reste l'analyse spectrale.

C) RÉDUCTION CATHODIQUE DU CHLOROPHOSPHATE DE PLOMB. — La réduction de ce corps à anion complexe s'apparente à ce que nous avons appelé « Réductions Indirectes » au second chapitre.

Nous allons donc étudier le rendement de cette réduction en fonction de divers facteurs : le milieu (choix de l'électrolyte), sa concentration, la température, la densité de courant, la quantité de corps à réduire.

1) *Choix du milieu.* — Suivant que nous désirons recueillir de l'acide phosphorique ou un sel de cet acide, nous mènerons la réduction au sein d'une solution acide ou basique, voir saline.

Les acides les seuls intéressants sont évidemment ceux qui sont libérés au cours de la réduction, sinon nous introduirions des impu-

retés supplémentaires. Nous étudierons donc l'emploi des acides phosphorique et chlorhydrique.

Parmi les bases ou sels, nous porterons notre choix sur les composés du potassium : potasse et chlorure de potassium, ce qui aura l'intérêt de fournir des phosphates de potassium, sels très précieux comme engrais.

2) *Réduction en milieu acide phosphorique.* — Cette réduction, ainsi que la plupart des suivantes, porte sur 133 mg. de chlorophosphate de plomb, correspondant à 100 mg. Pb^{++} , nécessitant le passage théorique de 93,4 coulombs.

Nous avons opéré dans des solutions phosphoriques 2 N, N et 0,2 N.

Le chlorophosphate de plomb y est très peu réductible par l'hydrogène électrolytique bien que la réduction ne soit pas nulle (rendement faradique de l'ordre de 10 o/o).

TABLEAU XXXII

Rendements de réduction de 133 mg. chlorophosphate de Pb. Milieu : ClH							
Coulombs	6	18	48	72	96	102	120
ClH : 0,1 N I : 0,100 A T° : 20°	0,12	0,18	0,15	0,14	0,14	0,13	0,12 ...
ClH : 0,3 N I : 0,100 A T° : 20°	0,19	0,40	0,73	0,78	0,70		0,55 ...
ClH : 0,5 N I : 0,100 A T° : 20°	0,95	0,96	0,98	0,99	0,93		
ClH : N I : 0,100 A T° : 20°	0,94	0,95	0,97	0,97	0,89	0,86	
ClH : 2 N I : 0,100 A T° : 20°	0,81	0,89	0,94	0,94	0,87	0,81	
ClH : 0,1 N I : 0,050 A T° : 20°	0,28	0,41	0,53	0,59	0,53		0,44 ...
ClH : 3 N I : 0,100 A T° : 50°	0,79	0,92	0,97	0,96	0,86		

La réductibilité semble toutefois passer par un maximum, en fait très peu accusé, en fonction de la concentration du milieu en acide phosphorique.

Nous n'avons pas poussé plus à fond cette étude, le seul but que nous nous proposons étant de vérifier que la présence d'acide phosphorique n'empêchait pas la réduction de se poursuivre.

3) *Réduction en milieu chlorhydrique.* — Nous étudierons le rendement de réduction d'une quantité fixe de chlorophosphate en fonction de la concentration de la solution, de la température et de la densité de courant (tableau 32).

L'influence de la concentration de l'acide chlorhydrique apparaît donc prépondérante, comme elle l'était dans la réduction du sulfate de plomb. Fait curieux, le rendement de réduction croît avec la concentration jusqu'à la valeur de 0,5 N (nous avons fait des essais non mentionnés ici, aux concentrations 0,4 et 0,6 N où les rendements apparaissent inférieurs), puis décroît lentement pour de plus fortes concentrations.

Dans le but de montrer l'influence de la température et de la densité de courant sur le rendement de la réduction, nous nous sommes à dessein placés dans de mauvaises conditions de réduction (faible concentration en ClH). Comme prévu, nous constatons qu'un abaissement de la densité de courant et qu'une élévation de la température élèvent notablement le rendement de réduction. Ces opérations semblent toutefois de faible intérêt car dans un cas, la durée de l'expérience est allongée, et dans l'autre une partie, très faible il est vrai, du plomb passe en solution. Il paraît plus intéressant d'opérer à une concentration en acide sous une densité de courant convenable.

4) *Réduction en mélange acides chlorhydrique et phosphorique.* — Nous avons vu que dans un milieu acide phosphorique, la réduction s'effectuait avec un mauvais rendement. Dans le but d'étudier comment se comporte la réduction quand le milieu est déjà riche en produits de décomposition, par exemple lors de la réduction de grandes quantités de produits, nous avons étudié celle-ci dans le milieu ClH 0,5 N + PO_4H_3 0,5 N (avec une quantité double de produit (200 mg. Pb^{++})).

TABLEAU XXXIII

I : 0,100 A. Milieu ClH + PO_4H_3 : 0,5 N — T° : 20°							
Coulombs	12	24	60	132	180	192	204
R ^t Far.	0,50	0,74	0,90	0,95	0,97	0,93	0,80

Le rendement un peu faible au début, devient excellent puisque après passage de 20 coulombs, on ne note aucun dégagement d'hydrogène.

5) *Réduction en milieu basique (KOH).* — La réduction en milieu basique est intéressante car il se forme directement les chlorure et phosphate de potassium utilisés comme engrais. Malheureusement, les rendements de réduction ne sont pas très élevés. De plus, en milieu basique, le chlorophosphate de plomb a la fâcheuse tendance de former des suspensions très stables qui le font échapper à l'action de l'hydrogène. Le rendement s'en trouve d'autant abaissé.

TABLEAU XXXIV

1 : 0,100 A. Milieu KOH.N — T° : 20°							
Coulombs	6	12	24	48	72	90	108
R ^t Far.	0,88	0,93	0,85	0,67	0,52	0,45	0,38

6) *Réduction en milieu chlorure de potassium.* — L'emploi du chlorure de potassium en solution comme milieu de réduction permet d'utiliser un sel naturel de potassium où l'on substitue ainsi de l'acide phosphorique à du chlore, élément peu intéressant en agriculture. Le chlore se dégage à l'anode où il peut être recueilli.

Nous avons étudié l'influence de la température et de la concentration saline sur le rendement de réduction. Les mesures ont été effectuées sur la quantité déjà utilisée de chlorophosphate, soit 133 mg. (nécessitant le passage théorique de 93,4 coulombs).

TABLEAU XXXV

Rendement de réduction du chlorophosphate de plomb sous 0,100 A en milieu solution de ClK						
Coulombs	6	18	48	90	132	220
ClK : 4 M T° : 20° . .	0,41	0,49	0,42	0,32	0,28	0,22
ClK : M T° : 20°. . .	0,37	0,39	0,34	0,27	0,23	0,19
ClK : 4 M T° : 50° . .	0,47	0,49	0,41	0,34	0,30	0,26

Parmi les nombreuses expériences effectuées, nous en avons retenu trois qui montrent :

a) que le rendement de réduction est faible en milieu ClK pur ; du chlorophosphate reste en suspension stable et échappe à la réduction. Ce phénomène était d'ailleurs prévisible puisque le compartiment cathodique s'enrichit en potasse ;

b) que le rendement de réduction baisse en même temps que la concentration en chlorure de potassium. La solubilité du chlorure de potassium en présence de phosphate de potassium nous limite à la concentration 4 M ;

c) qu'une élévation de température n'augmente que très faiblement le rendement de réaction.

7) *Réduction en milieu ClH + ClK.* — La présence d'une suspension de chlorophosphate qui abaisse le rendement de réduction en milieu basique nous a incités à ajouter un peu d'acide chlorhydrique au chlorure de potassium. La solubilité de ce dernier sel en est cependant diminuée et nous sommes limités à une concentration 3 M en ClK.

Le principal problème est de déterminer la quantité minima d'acide chlorhydrique nécessaire à l'obtention d'un bon rendement.

TABLEAU XXXVI

Rendements de réduction de 133 mg. de chlorophosphate de plomb en milieu ClH + ClK. Température : 20°						
Coulombs	6	12	36	66	90	108
ClH : 0,4 N + ClK : 3 M I : 0,100 A.	0,89	0,94	0,98	0,985	0,94	0,82
ClH : 0,2 N + ClK : 3 M I : 0,100 A.	0,29	0,66	0,87	0,94	0,84	0,74
ClH : 0,1 N + ClK : 3 M I : 0,100 A.	0,24	0,65	0,89	0,83	0,71	0,63
ClH : 0,05 N + ClK : 3 M I : 0,100 A.	0,21	0,47	0,61	0,55	0,45	0,40
ClH : 0,1 N + ClK : 3 M I : 0,050 A.	0,69	0,83	0,94	0,95	0,80	0,71

De ces expériences, il ressort que le rendement est très acceptable pour une concentration en acide chlorhydrique supérieure ou égale à 0,1 N, puisque dans l'essai effectué à cette dernière concentration en acide, l'hydrogène ne se dégage à la cathode qu'au début et en fin de réaction. Le rendement est par ailleurs nettement amélioré par une diminution de la densité de courant.

D'autre part, pour une concentration donnée d'acide chlorhydrique, même faible, la présence de chlorure de potassium améliore très nettement le rendement de la réduction (comparaison entre les tableaux 35 et 36).

L'emploi du mélange $\text{ClH} + \text{ClK}$ apparaît donc comme la meilleure solution de la solubilisation des ions PO_4^{--} d'un phosphate naturel, en vue d'obtenir un phosphate de potassium.

8) *Influence de la quantité de produit à réduire sur son rendement faradique de réduction.* — Les expériences précédentes ont été effectuées pour déterminer les meilleures conditions de réduction. Il restait à voir comment se comporteraient de plus grandes quantités de produit, alors que le milieu est déjà riche en produit de décomposition.

Nous avons effectué de tels essais en milieu ClH 0,5 N et en milieu $\text{ClK} : 3 \text{ M} + \text{ClH} : 0,2 \text{ N}$ sur des quantités de dix à cinquante fois supérieures. Le rendement de réduction assez faible au début, devient excellent à partir du passage de 50 coulombs environ où le dégagement d'hydrogène est nul. Le rendement ne commence ensuite à baisser qu'en fin de réduction.

9) *Isolement et dosage des produits de réduction.* — Dans les réductions précédentes, la quasi-totalité du plomb se retrouve à l'état de mousse poreuse au contact de la cathode. Le liquide est recueilli et les divers éléments dissous y sont dosés.

Nous trouvons ainsi que plus de 90 o/o du phosphore du phosphate tricalcique s'y retrouve en solution sous forme d'acide phosphorique dans la réduction en milieu chlorhydrique, et sous forme de phosphate acide de potassium dans la réduction en milieu chlorure de potassium.

Après trois cristallisations fractionnées successives, nous avons trois lots de cristaux de sels de potassium où sont dosés Cl^- et P_2O_5 .

TABLEAU XXXVII

	o/o du Cl total	o/o du P_2O_5 total
Premier lot. . . .	30	3,9
Deuxième lot . . .	37,4	21,2
Troisième lot . . .	32,6	74,8

Nous voyons donc qu'il est ainsi possible d'enrichir le mélange en P_2O_5 , jusqu'à l'obtention du phosphate de potassium pur.

Ces résultats sont conformes à ce que l'on peut attendre de l'examen de la courbe représentative du système $PO_4H_2K - ClK - H_2O$ (40).

— Pour terminer, nous avons dressé un tableau (fig. 18) représentant les diverses opérations nécessaires à la solubilisation des ions PO_4^{--} , à partir du phosphate tricalcique.

Dans ce tableau, nous avons recyclé tous les produits formés au cours des opérations, le plomb en particulier, mais il est évident qu'il serait certainement plus intéressant de récupérer la mousse de plomb formée et de fabriquer le chlorure de plomb nécessaire à partir d'un minerai naturel suffisamment pur, la galène par exemple (41).

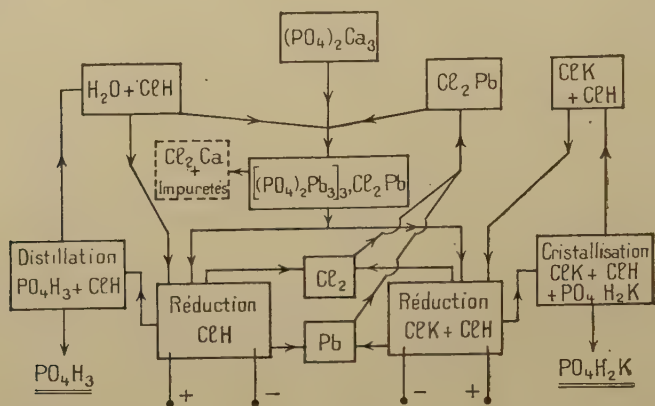


Fig. 18. — Ensemble des opérations de solubilisation des ions PO_4^{--} du phosphate tricalcique, par l'intermédiaire du chlorophosphate de plomb.

CONCLUSION

Les réductions électrolytiques de corps solides insolubles en phase aqueuse nous ont permis de mettre en évidence les points suivants :

1) Il est possible de réduire des oxydes et des sels métalliques sous l'action directe de l'hydrogène cathodique. Ces réductions effectuées sur la substance solide elle-même se font avec des rendements variables, soit directement avec les oxydes ou les sels à anions simples (chlorures, sulfures, etc.), soit indirectement avec réactions intermédiaires avec des sels à anions complexes (sulfates, carbona-

tes, etc.), mais dans la plupart des cas, nous aboutissons au métal pur.

Les rendements de réduction des oxydes sont en étroit rapport avec les rendements électriques du dépôt des métaux correspondants à partir d'un sel en solution; et les expériences effectuées en cours de ce travail mettent en évidence la possibilité de réduction d'oxydes intermédiaires dans le processus électrolytique de dépôts métalliques.

2) Cette méthode de réduction met à notre disposition un moyen très doux, bien que très efficace, de préparer des métaux à température ordinaire, opération pratiquement irréalisable à partir des procédés chimiques classiques.

Les métaux obtenus, très poreux, constituent en quelque sorte une variété allotropique des métaux ordinaires puisque, dans certains cas, ils conservent en partie le réseau cristallin du composé à partir duquel ils ont été obtenus.

3) En raison même de leur porosité, les métaux préparés suivant cette voie, sont susceptibles de propriétés extrêmement intéressantes, propriétés catalytiques par exemple. Comme d'autre part les métaux réduits conservent fidèlement l'aspect de la substance d'origine, nous voyons qu'il est possible de les préparer à l'état de finesse désirée en partant d'un composé suffisamment broyé.

4) Enfin, toujours dans le domaine pratique, nous avons un mode d'élaboration de métaux ou de solubilisation de certains anions à partir de leurs composés ou minerais où la seule énergie nécessaire est fournie par le courant électrique.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) BRUGNATELLI. — *Gehlers. Journ. f. Chem. u. Phys.*, 1806, **1**, 54.
- (2) RITTER. — *Denkschr. d. k. Akad. d. Wiss. Zu München.*, 1808, 201.
- (3) RUHLAND. — *Schweiger*, 1815, **15**, 417-418.
- (4) WÖHLER et BUFF. — *Ann. d. Chem.*, 1857, **103**, 218.
- (5) BECQUEREL. — *C. R.*, 1946, **22**, 781.
- (6) BECQUEREL. — *C. R.*, 1863, **56**, 237.
- (7) WEIGHTMAN. — *Phys. Chem.*, 1903, **7**, 18-28.
- (8) FICHTER et SCHAFFNER. — *Helv. Chim. Acta*, 1920, **3**, 869-872.
- (9) FISCHBECK. — *Zeit. Anorg. Ch.*, 1925, **148**, 97-129.
- (10) FISCHBECK et EINECKE. — *Zeit. Anorg. Ch.*, 1927, **167**, 21-39.
- (11) FISCHBECK et EINECKE. — *Zeit. Anorg. Ch.*, 1928, **175**, 341-342.
- (12) P. JOLIBOIS. — *C. R.*, 1942, **215**, 319-321.
- (13) P. JOLIBOIS. — *C. R.*, 1936, **202**, 400.
- (14) P. JOLIBOIS. — *C. R.*, 1936, **202**, 1496.
- (15) P. DE BECO. — *Thèse Paris*, 1939; *Mém. Bull. Soc. Chim.*, 1945, **12**, 779-808.
- (16) A. NICOL. — *C. R.*, 1946, **222**, 382-384.

- (17) A. NICOL. — *Thèse Paris*, 1947.
- (18) A. NICOL. — *C. R.*, 1945, **221**, 491.
- (19) P. JOLIBOIS et M. BERGES. — *C. R.*, 1947, **224**, 78.
- (20) M. DOMINE BERGES. — *Thèse Paris*, 1949.
- (21) P. JOLIBOIS. — *C. R.*, 1947, **225**, 1227.
- (22) BAGOTSKY et JOFA. — *C. R. Acad. Sci. URSS*, 1946, **53**, n° 5, 439-442.
- (23) P. JOLIBOIS et A. NICOL. — *C. R.*, 1946, **223**, 225.
- (24) P. JOLIBOIS. — *C. R.*, 1941, **212**, 981.
- (25) GLAZUNOV, STAROSTA et VONDRASEK. — *Z. Phys. Chem.*, A, 1939, **185**, 393.
- (26) P. JOLIBOIS et A. SANCELME. — *C. R.*, 1952, **234**, 1007-1009.
- (27) P. JOLIBOIS et SPRETER. — *C. R.*, 1949, **229**, 167-169.
- (28) P. JOLIBOIS. — *C. R.*, 1948, **226**, 1149.
- (29) E. M. MAHLA. — *Trans. Electrochem. Soc.*, 1940, **77**, 145-157.
- (30) VOZDIZHENSKIJ. — *Zh. Priklad. Chim. SSSR*, 1947, **20**, 818-822.
- (31) THON-KELEMEN-LING YANG. — *Plating. U. S. A.*, 1951, **38**, n° 10, 1055-1058.
- (32) Br. Fr. P. V. 618 687, 5-11-1951.
- (33) Br. Fr. P. V. 633 597, 11-8-1952.
- (34) B. FLEUREAU et A. SANCELME. — *C. R.*, 1952, **235**, 801-803.
- (35) P. JOLIBOIS et HUTTER. — *C. R.*, 1949, **228**, 1389.
- (36) P. JOLIBOIS et B. FLEUREAU. — *C. R.*, 1951, **232**, 1272.
- (37) SAUERWALD. — *Z. Elektroch.*, 1923, **29**, 79 et 1924, **30**, 176.
- (38) P. JOLIBOIS et G. CHAUDRON. — *C. R.*, 1931, **192**, 1650.
- (39) Br. Fr. 569 979, 1949.
- (40) ASKENASY et NESSLER. — *Z. Anorg. Chem.*, 1930, **189**, 322.
- (41) BAKER. — *D. P.* 259 153, 1911.

Bibliographie arrêtée en septembre 1952.

N.-B. — On trouvera un résumé de la partie théorique de ces travaux dans le rapport du Colloque International de l'Electrolyse tenu à Paris en 1952 (*J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, nos 7-8, C. 117-122).

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.	1
— Aperçu historique	1
— Principes généraux	2
CHAPITRE PREMIER. — <i>Appareillage. Mesures.</i>	
1) Appareillage	2
2) Principe des mesures	5
3) Analyse des produits	6
CHAPITRE II. — <i>Réductions.</i>	
1) Réduction d'oxydes insolubles.	7
A) Oxydes de cuivre	8
B) Oxydes de plomb et d'argent.	13
C) Oxydes de zinc et de fer	14
D) Oxydes non réductibles	18
2) Réductions directes de sels insolubles (Cl_2Pb - ClAg).	19
3) Réductions indirectes	21
A) Réduction du sulfate de plomb	21
B) Réduction du carbonate de plomb	27
CHAPITRE III. — <i>Structure des métaux réduits électrolytiquement</i>	29
CHAPITRE IV. — <i>Quelques applications pratiques de réductions électrolytiques.</i>	
1) Elaboration du métal à partir de composés	32
A) Régénération de plaques sulfatées d'accumulateurs.	32
B) Récupération de déchets d'accumulateurs au plomb.	35
2) Propriétés du métal réduit électrolytiquement.	35
A) Fabrication de plaques d'accumulateurs à grande capacité	39
B) Propriétés catalytiques de métaux réduits	39

	Pages
3) Mise en liberté de l'anion d'un sel insoluble	41
A) Préparation du chlorophosphate de plomb	42
1) à partir de phosphates purs	42
2) à partir de phosphates naturels.	43
B) Dosages des produits. Elimination des impuretés	48
C) Réduction cathodique du chlorophosphate de plomb	48
CONCLUSION	54
BIBLIOGRAPHIE	56

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**L'utilisation des peroxydes
dans l'obtention de hauts polymères**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 28 novembre 1952.

Le doyen de la Faculté des Sciences,

A. CHATELET.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Pour le Recteur de l'Académie de Paris.

*Le Vice-Président du Conseil
de l'Université de Paris,*

A. CHATELET.

